



30

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 102 11 449 A 1**

51 Int. Cl.7:  
**B 01 J 27/198**  
C 07 D 307/60

21 Aktenzeichen: 102 11 449.8  
22 Anmeldetag: 15. 3. 2002  
43 Offenlegungstag: 25. 9. 2003

DE 102 11 449 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Weiguny, Jens, Dr., 67251 Freinsheim, DE; Storck,  
Sebastian, Dr., 68165 Mannheim, DE; Duda, Mark,  
Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Dobner, Cornelia,  
67227 Frankenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Katalysator-Precursor für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid und Verfahren zu dessen Herstellung

57 Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen durch Umsetzung von Vanadiumpentoxid (I) in Gegenwart eines primären oder sekundären, nichtcyclischen oder cyclischen, unverzweigten oder verzweigten, gesättigten Alkohols mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen (II) mit einer fünf- oder dreiwertigen Phosphorverbindung (III) unter Rühren in einem Temperaturbereich von 80 bis 160°C und anschließender Filtration der erhaltenen Suspension, bei dem man durch (a) die Art des Zusammenbringens der Phosphorverbindung (III) und des Vanadiumpentoxids (I) in Gegenwart des Alkohols (II), (b) durch die Einwirkung einer Rührleistung von 0,01 bis 0,6 W/kg Suspension und/oder (c) durch die Filtration bei einer Temperatur von 65°C bis 160°C einen Filtrationswiderstand  $\alpha_H \cdot \eta$  von  $\leq 50 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s/m}^2$  einstellt, aus diesem Verfahren erhältlicher Katalysator-Precursor, Verfahren zur Herstellung eines Katalysators aus dem Katalysator-Precursor, aus diesem Verfahren erhältlicher Katalysator sowie ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid an diesem Katalysator.

DE 102 11 449 A 1

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, durch Umsetzung von Vanadiumpentoxid (I) in Gegenwart eines primären oder sekundären, nichtcyclischen oder cyclischen, unverzweigten oder verzweigten, gesättigten Alkohols mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen (II) mit einer fünf- oder dreiwertigen Phosphorverbindung (III) unter Rühren in einem Temperaturbereich von 80 bis 160°C und anschließender Filtration der erhaltenen Suspension sowie einen Katalysator-Precursor, welcher gemäß diesem Verfahren hergestellt wurde.
- [0002] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung einen Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysator-Precursors.
- [0003] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen unter Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators.
- [0004] Maleinsäureanhydrid ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese von  $\gamma$ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol, welche ihrerseits als Lösungsmittel eingesetzt werden oder beispielsweise zu Polymeren, wie Poly-tetrahydrofuran oder Polyvinylpyrrolidon weiterverarbeitet werden.
- [0005] Die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen wie n-Butan, n-Butenen oder Benzol an geeigneten Katalysatoren ist schon seit langem bekannt. Im Allgemeinen werden hierzu Vanadium-, Phosphor- und Sauerstoff enthaltende Katalysatoren (sogenannte VPO-Katalysatoren) eingesetzt (siehe Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> edition, 2000 electronic release, Chapter "MALEIC AND FUMARIC ACIDS, Maleic Anhydride-Production") Die im Allgemeinen eingesetzten Vanadium-, Phosphor- und Sauerstoff enthaltenden Katalysatoren werden in der Regel wie folgt hergestellt:
- (1) Synthese eines Vanadylphosphat-Hemihydrat-Precursors ( $\text{VOHPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) aus einer fünfwertigen Vanadium-Verbindung (z. B.  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), einer fünf- oder dreiwertigen Phosphor-Verbindung (z. B. Ortho- und/oder Pyrophosphorsäure, Phosphorsäureester oder phosphorige Säure) und einem reduzierend wirkenden Alkohol (z. B. Isobutanol), Isolierung des Niederschlags und Trocknung, gegebenenfalls Formgebung (z. B. Tablettierung); und
  - (2) Präformierung zum Vanadylpyrophosphat ( $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) durch Kalzinierung.
- [0006] Zur Herstellung des VPO-Katalysator-Precursors sind verschiedene Verfahren bekannt. Sie unterscheiden sich hauptsächlich (i) in der Natur des reduzierend wirkenden Alkohols, (ii) durch die Gegenwart oder Abwesenheit von Zusatzkomponenten wie etwa Promotoren, Modifikatoren oder Porenbildnern, (iii) durch die Reihenfolge und die Zeitpunkte der Zugaben der einzelnen Komponenten in Verbindung mit den gewählten Temperaturen und (iv) in der Isolierung des gebildeten Katalysator-Precursors.
- [0007] EP-A 0 151 912 lehrt die Herstellung eines VPO-Katalysator-Precursors, bei der Vanadiumpentoxid mit Phosphorsäure in Gegenwart von Isobutanol und eines Modifikators ausgewählt aus der Reihe Iodwasserstoff, Schwefeldioxid, rauchende Schwefelsäure und Tenside umgesetzt wird. Das Gemisch wird unter Rückfluß erhitzt und der Katalysator-Precursor anschließend durch Abdestillation des Lösungsmittels oder durch Filtration isoliert.
- [0008] In EP-A 0 221 876, WO 94/04269 und US 4,147,661 ist die Herstellung eines VPO-Katalysator-Precursors beschrieben, bei der Phosphorsäure, Isobutanol, Vanadiumpentoxid und einer Promotorkomponente in Gegenwart von zugeführtem Chlorwasserstoffgas umgesetzt wird. Der Katalysator-Precursor wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels oder durch Filtration isoliert.
- [0009] Die Zugabe der obengenannten Modifikatoren hat den entscheidenden Nachteil, daß es sich bei Halogenwasserstoffen, Schwefeldioxid und rauchender Schwefelsäure um sehr korrosive Verbindungen handelt, welche einen erheblichen apparatetechnischen Aufwand erfordern, und bei Einsatz der Tenside die Gefahr der Schaumbildung mit den damit verbundenen Sicherheitsrisiken besteht. Des weiteren kann der Zusatz der Modifikatoren zu Verunreinigungen im gefällten Katalysator-Precursor führen, welche die Katalysator-Performance (Aktivität, Selektivität, Raum/Zeit-Ausbeute, Lebensdauer) negativ beeinflussen können.
- [0010] Eine Isolierung des Katalysator-Precursors durch Abdestillieren des Lösungsmittels hat ferner den Nachteil, dass sämtliche nicht-leichtflüchtige Verunreinigungen, wie beispielsweise nicht-leichtflüchtige Abbauprodukte des Alkohols sowie über die Eduktkomponenten eingebrachte Verunreinigungen im Precursor verbleiben. Bei der anschließenden Kalzinierung besteht dann beispielsweise die Gefahr einer unkontrollierten Zersetzung oder Oxidation der thermisch labilen und oxidationsempfindlichen Komponenten sowie einer unkontrollierten Reduktion des Vanadiums durch diese Komponenten. In allen genannten Fällen besteht die Gefahr einer irreversiblen Schädigung des Katalysators. Des weiteren enthält der durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Katalysator-Precursor aufgrund des üblicherweise eingesetzten Phosphorüberschusses flüchtige Phosphorkomponenten, welche bei der Kalzinierung oder beim Anfahren der Oxidationsreaktion freigesetzt werden und zu unerwünschten Ablagerungen führen können.
- [0011] US 5,274,996 lehrt die Herstellung eines VPO-Katalysator-Precursors durch Zusammenfügen von Isobutanol, Oxalsäure, Vanadiumpentoxid und Phosphorsäure bei Raumtemperatur, Erhitzen unter Rückfluß, gegebenenfalls abdestillieren eines Teils des Lösungsmittels und Isolierung des Katalysator-Precursors durch Dekantierung oder Filtration des erkalteten Gemisches.
- [0012] US 4,333,853 und EP-A 0 056 183 offenbaren die Herstellung eines VPO-Katalysator-Precursors durch Zusammenfügen von Vanadiumpentoxid, Isobutanol und Orthophosphorsäure beziehungsweise einem Gemisch aus Ortho- und Pyrophosphorsäure, Erhitzen unter Rückfluß, Abkühlung der erhaltenen Suspension und Isolierung des Precursors durch Filtration.
- [0013] EP-A 0 031 696 lehrt die Herstellung eines VPO-Katalysator-Precursors durch Reduktion von Vanadiumpentoxid mit Isobutanol unter Rückfluß, Abtrennung der ungelösten Vanadiumkomponenten, Zugabe von Phosphor-

säure, Erhitzen unter Rückfluß, Abkühlung der erhaltenen Suspension und Isolierung des Precursors durch Filtration.

[0014] US 5,922,637 offenbart die Herstellung eines Mo-promotierten VPO-Katalysator-Precursors durch Reduktion von Vanadiumpentoxid in Gegenwart einer molybdänhaltigen Promotorkomponente mit Isobutanol/Benzylalkohol bei 77°C, Abkühlung auf 30°C, Zugabe von Phosphorsäure, Erhitzen unter Rückfluß, Abkühlung der erhaltenen Suspension und Isolierung des Precursors durch Filtration.

[0015] EP-A 0 804 963 und US 4,668,652 offenbaren die Herstellung eines VPO-Katalysator-Precursors durch Erhitzen einer Lösung von Isobutanol und Phosphorsäure unter Rückfluß auf Siedetemperatur, Zugabe einer Suspension von Vanadiumpentoxid in Isobutanol zur heißen Lösung, weiteres Erhitzen unter Rückfluß, Abkühlung der erhaltenen Suspension und Isolierung des Precursors durch Filtration.

[0016] In EP-A 0 799 795, US 4,064,070 und US 4,132,670 ist die Herstellung eines VPO-Katalysator-Precursors beschrieben, bei der eine Suspension von Vanadiumpentoxid und Isobutanol beziehungsweise Isobutanol/Benzylalkohol unter Rückfluß auf Siedetemperatur für mehrere Stunden erhitzt wird und anschließend zum heißen Gemisch Phosphorsäure zugeführt wird. Das Gemisch wird für mehrere Stunden weiter unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt und der Precursor isoliert.

[0017] WO 95/26817 lehrt die Herstellung eines Fe- und Sb-promotierten VPO-Katalysator-Precursors durch Zusammenfügen von Vanadiumpentoxid, Isobutanol, Benzylalkohol und einer eisen- und antimonhaltigen Promotorkomponente, Erhitzen unter Rückfluß, tropfenweise Zugabe von Phosphorsäure zur erhitzten Suspension, weiteres Erhitzen unter Rückfluß und Isolierung des Precursors durch Filtration.

[0018] Die Isolierung des Precursors durch Dekantierung hat den Nachteil, dass dadurch nur ein Teil der Flüssigphase entfernt werden kann und der verbliebene Teil bei der anschließenden Trocknung durch Verdampfung abgezogen wird. Verbunden damit zeigen sich die zuvor bei der Abdestillation des Lösungsmittels genannten Nachteile.

[0019] Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass bei der Durchführung der beschriebenen Verfahren, bei denen der Precursor nach der Fällung durch Filtration isoliert wird, im technischen, das heißt im 100 kg- oder Tonnen-Maßstab, der schwerwiegenden Nachteil sehr langer Filtrationszeiten von vielen Tagen bis zu wenigen Wochen besteht. Dadurch werden die benötigten Apparate über einen langen Zeitraum blockiert und die Produktionszeit größerer Mengen an Katalysator-Precursor zeitlich enorm gestreckt.

[0020] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen zu finden, welches die obengenannten Nachteile nicht besitzt, technisch einfach durchzuführen ist und der Katalysator-Precursor auch im technischen Maßstab schnell und effizient isolierbar ist und nach einer technisch ebenfalls einfach durchzuführenden Präformierung zu einem Katalysator hoher Aktivität und hoher Selektivität führt.

[0021] Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, durch Umsetzung von Vanadiumpentoxid (I) in Gegenwart eines primären oder sekundären, nichtcyclischen oder cyclischen, unverzweigten oder verzweigten, gesättigten Alkohols mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen (II) mit einer fünf- oder dreiwertigen Phosphorverbindung (III) unter Rühren in einem Temperaturbereich von 80 bis 160°C und anschließender Filtration der erhaltenen Suspension gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man durch mindestens zwei Maßnahmen aus der Reihe

(a)

(i) Zugabe der Phosphorverbindung (III) zu dem im Alkohol (II) aufgeschlammten und auf 50 bis 160°C erhitzten Vanadiumpentoxid (I), wobei die vorausgegangene Kontaktzeit zwischen dem Vanadiumpentoxid (I) und dem Alkohol (II) vor Beginn der Zugabe der Phosphorverbindung (III) bei einer Temperatur  $\geq 50^\circ\text{C} \leq 1$  Stunde beträgt; oder

(ii) Zusammenbringen des Vanadiumpentoxids (I) mit der Phosphorverbindung (III) in Gegenwart des Alkohols (II) bei einer Temperatur von  $\geq 0^\circ\text{C}$  und  $< 50^\circ\text{C}$  und anschließendem Erhitzen mit einer Aufheizrate von  $\geq 1,5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur von 50 bis 160°C;

(b) Einwirkung einer Rührleistung bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids (I) in Gegenwart des Alkohols (II) mit der Phosphorverbindung (III) von 0,01 bis 0,6 W/kg Suspension, wobei bei der Berechnung der Rührleistung die physikalisch-chemischen Eigenschaften der gemischten Einsatzstoffe vor der Umsetzung und bei 20°C zugrunde gelegt werden; und

(c) Filtration bei einer Temperatur von 65°C bis 160°C;

einen Filtrationswiderstand  $\alpha_H \cdot \eta$  von  $\leq 50 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s}/\text{m}^2$  einstellt.

[0022] Kern der Erfindung ist die Einstellung eines Filtrationswiderstands  $\alpha_H \cdot \eta$  von  $\leq 50 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s}/\text{m}^2$  bei der Filtration der durch Umsetzung von Vanadiumpentoxid (I) in Gegenwart des Alkohols (II) mit der Phosphorverbindung (III) erhaltenen Suspension durch mindestens zwei der Maßnahmen aus der Reihe (a), (b) und (c).

[0023] Der Filtrationswiderstand  $\alpha_H \cdot \eta$  ist eine allgemein bekannte Kenngröße zur Filtrierbarkeit von Suspensionen bei der gegebenen Temperatur und beispielsweise in der VDI-Richtlinie 2762 "Filtrierbarkeit von Suspensionen/Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes" vom Verein Deutscher Ingenieure, Februar 1997 beschrieben. Er setzt sich zusammen aus dem Produkt des spezifischen und auf die Filterkuchenhöhe bezogenen Filterwiderstands  $\alpha_H$  und der dynamischen Viskosität  $\eta$ . Je kleiner der Filtrationswiderstand  $\alpha_H \cdot \eta$  ist, desto besser ist die Suspension in der Regel filtrierbar.

[0024] Die Bestimmung des Filtrationswiderstands  $\alpha_H \cdot \eta$  erfolgt nach der oben genannten VDI-Richtlinie 2762. Hierzu wird eine repräsentative Probe der Suspension in einen Druckfilter mit mindestens 20 cm<sup>2</sup> Filterfläche und mindestens 300 mL Füllvolumen gegeben und durch Bereitstellung eines konstanten Differenzdrucks bei der gewünschten Filtrationstemperatur filtriert. Das Ende der Filtration ist durch einen Ausgleich des Differenzdrucks infolge der Bildung von Rissen im Filterkuchen ersichtlich. Der für die Auswertung maßgebende Zusammenhang ist gegeben durch die For-

mel (IV)

$$t = \frac{A \cdot H_{\text{end}} \cdot \alpha_H \cdot \eta}{2 \cdot V_{\text{end}} \cdot A^2 \cdot \Delta p} \cdot V^2(t) + \frac{R_T \cdot \eta}{A \cdot \Delta p} \cdot V(t) \quad (\text{IV})$$

in der die Konstanten und Variablen wie folgt definiert sind:

t: Zeit seit Beginn der Filtration

A: Filterfläche

$H_{\text{end}}$ : Höhe des Filterkuchens am Ende der Filtration

$\alpha_H \cdot \eta$ : Filtrationswiderstand

$V_{\text{end}}$ : gesamtes Filtratvolumen

$\Delta p$ : Druckdifferenz

$V(t)$ : Filtratvolumen zur Zeit t

$R_T$ : Filterwiderstand

$\eta$ : dynamischen Viskosität.

[0025] Beim erfindungsgemäßen Verfahren stellt man bevorzugt einen Filtrationswiderstand  $\alpha_H \cdot \eta$  von  $\leq 25 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s/m}^2$ , besonders bevorzugt von  $\leq 20 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s/m}^2$  und ganz besonders bevorzugt von  $\leq 10 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s/m}^2$  ein.

#### Maßnahme (a)

[0026] Eine der erfindungsgemäßen Maßnahmen zur Einstellung eines Filtrationswiderstands  $\alpha_H \cdot \eta$  von  $\leq 50 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s/m}^2$  betrifft die Art und Weise des Zusammenbringens der Vanadiumpentoxid (I) enthaltenden Komponente und der, die Phosphorverbindung (III) enthaltenden Komponente. Es wurden überraschenderweise folgende zwei, alternativ durchführbare Maßnahmen gefunden:

#### Maßnahme (a)(i)

[0027] Bei der Maßnahme (a)(i) gibt man die Phosphorverbindung (III) zu dem im Alkohol (II) aufgeschlammten und auf 50 bis 160°C, bevorzugt auf 60 bis 160°C und besonders bevorzugt auf 80 bis 160°C erhitzten Vanadiumpentoxid (I) zu, wobei die vorausgegangene Kontaktzeit zwischen dem Vanadiumpentoxid (I) und dem Alkohol (II) vor Beginn der Zugabe der Phosphorverbindung (III) bei einer Temperatur  $\geq 50^\circ\text{C}$   $\leq 1$  Stunde beträgt. Die Zugabe erfolgt im Allgemeinen unter Vermischung, bevorzugt unter Rühren.

[0028] Bevorzugt beträgt die vorausgegangene Kontaktzeit zwischen dem Vanadiumpentoxid (I) und dem Alkohol (II) vor Beginn der Zugabe der Phosphorverbindung (III) bei einer Temperatur  $\geq 50^\circ\text{C}$   $\leq 45$  Minuten und besonders bevorzugt  $\leq 30$  Minuten. In einer besonders bevorzugten Variante stellt man das auf  $\geq 50^\circ\text{C}$  erhitze Vanadiumpentoxid (I) durch Zusammenbringen von auf  $\geq 0^\circ\text{C}$  und  $< 50^\circ\text{C}$  temperierten Vanadiumpentoxids (I) mit dem auf 50 bis 160°C temperierten Alkohol (II) her.

[0029] Im Allgemeinen führt man das Zusammenbringen in dem für die anschließende Umsetzung geeigneten Reaktionsapparat, beispielsweise einem Rührkessel, unter Mischung durch.

[0030] Die zuzugebende Phosphorverbindung (III) kann in unverdünnter oder verdünnter Form zugegeben werden. Wird die Phosphorverbindung (III) in verdünnter Form zugegeben, so ist eine Mischung mit dem Alkohol (II) bevorzugt. Zur Herabsetzung der Viskosität ist es gegebenenfalls vorteilhaft, die zuzugebende Phosphorverbindung (III) auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 100°C, bevorzugt von 40 bis 60°C zu temperieren.

[0031] In einer möglichen Variante legt man eine Aufschlämmung von Vanadiumpentoxid (I) in Alkohol (II) im Reaktionsapparat vor und bringt diese dann auf eine Temperatur von 50 bis 160°C. In diese Aufschlämmung führt man anschließend die Phosphorverbindung (III), welche gegebenenfalls mit dem Alkohol (II) verdünnt sein kann, unter Rühren zu. Zur Herabsetzung der Viskosität der zuzuführenden Phosphorverbindung (III) ist es gegebenenfalls vorteilhaft, diese auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 100°C zu temperieren.

[0032] In einer anderen möglichen Variante legt man den Alkohol (II) vor und bringt diesen dann bevorzugt auf eine Temperatur von 50 bis 160°C. Anschließend führt man Vanadiumpentoxid als Feststoff oder gegebenenfalls in Form einer Aufschlämmung in Alkohol (II) sowie die Phosphorverbindung (III), welche gegebenenfalls mit dem Alkohol (II) verdünnt sein kann, unter Rühren zu. Das Vanadiumpentoxid beziehungsweise dessen Aufschlämmung kann gegebenenfalls ebenfalls auf eine erhöhte Temperatur, beispielsweise 50 bis 160°C temperiert sein. Zur Herabsetzung der Viskosität der zuzuführenden Phosphorverbindung (III) ist es gegebenenfalls vorteilhaft, diese auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 100°C zu temperieren. Mit der Zugabe der Phosphorverbindung (III) kann bereits mit der Zufuhr des Vanadiumpentoxids (I) begonnen werden. Bevorzugt beginnt man mit der Zugabe der Phosphorverbindung (III), nachdem etwa 10 bis 100% und besonders bevorzugt etwa 50 bis 100% der Gesamtmenge des Vanadiumpentoxids (I) zugegeben wurde.

#### Maßnahme (a)(ii)

[0033] Bei der Maßnahme (a)(ii) bringt man das Vanadiumpentoxid (I) mit der Phosphorverbindung (III) in Gegenwart des Alkohols (II) bei einer Temperatur von  $\geq 0^\circ\text{C}$  und  $< 50^\circ\text{C}$  zusammen und erhitzt anschließend mit einer Aufheizrate von  $\geq 1,5^\circ\text{C/min}$  auf eine Temperatur von 50 bis 160°C. Das Zusammenbringen und das anschließende Erhitzen erfolgt im Allgemeinen unter Vermischung, bevorzugt unter Rühren.

[0034] Der für das Zusammenbringen des Vanadiumpentoxid (I) mit der Phosphorverbindung (III) in Gegenwart des Alkohols (II) angegebenen Temperaturbereich bezieht sich auf die jeweils erreichte Mischtemperatur. Die einzelnen Komponenten können dabei bei unterschiedlicher Temperatur vorliegen. Bevorzugt erfolgt das Zusammenbringen bei

einer Temperatur von 10 bis 45°C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 20 bis 40°C.

[0035] Im Allgemeinen führt man das Zusammenbringen in dem für die anschließende Umsetzung geeigneten Reaktionsapparat, beispielsweise einem Rührkessel, unter Mischung durch.

[0036] Die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten ist im Allgemeinen unwesentlich. So ist es beispielsweise möglich, den Alkohol (II) vorzulegen und das Vanadiumpentoxid (I) und die Phosphorverbindung (III) parallel oder sukzessive zuzuführen. Ferner ist es auch möglich, die Phosphorverbindung (III), gegebenenfalls vermisch mit dem Alkohol (II) vorzulegen und das Vanadiumpentoxid (I) sowie gegebenenfalls weiterer Alkohol (II) zusammen oder sukzessive zuzuführen. Des Weiteren ist es auch möglich, das Vanadiumpentoxid (I) aufgeschlämmt in Alkohol (II) vorzulegen und die Phosphorverbindung (III) zuzuführen. Das Zusammenbringen und das anschließende Erhitzen erfolgt im Allgemeinen unter Vermischung, bevorzugt unter Rühren.

[0037] Die zuzugebende Phosphorverbindung (III) kann in unverdünnter oder verdünnter Form zugegeben werden. Wird die Phosphorverbindung (III) in verdünnter Form zugegeben, so ist eine Mischung mit dem Alkohol (II) bevorzugt. Zur Herabsetzung der Viskosität ist es gegebenenfalls vorteilhaft, die zuzugebende Phosphorverbindung (III) auf eine Temperatur im Bereich von 40 bis 100°C, bevorzugt von 40 bis 60°C zu temperieren.

[0038] Das erhaltene Gemisch wird anschließend mit einer Aufheizrate von  $\geq 1,5^\circ\text{C}/\text{min}$  und bevorzugt von  $\geq 2^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur von 50 bis 160°C, bevorzugt von 60 bis 160°C und besonders bevorzugt 80 bis 160°C aufgeheizt.

[0039] Es sei darauf hingewiesen, dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung Maßnahme (a) unter der Voraussetzung, dass die Maßnahmen (b) und (c) erfüllt sind, optional ist. Im Folgenden seien daher einige weitere mögliche Varianten des Zusammenbringens beschrieben, welche nicht unter die erfindungsgemäße Maßnahme (a) fallen, jedoch unter der oben genannten Voraussetzung dennoch durchgeführt werden können.

[0040] In einer der Varianten des Zusammenbringens, welche nicht unter die erfindungsgemäße Maßnahme (a) fällt, bringt man das Vanadiumpentoxid (I) mit der Phosphorverbindung (III) in Gegenwart des Alkohols (II) bei einer Temperatur von  $\geq 0^\circ\text{C}$  und  $\leq 50^\circ\text{C}$  zusammen und erhitzt anschließend mit einer Aufheizrate von  $< 1,5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur von 50 bis 160°C. Das Zusammenbringen und das anschließende Erhitzen erfolgt im Allgemeinen unter Vermischung, bevorzugt unter Rühren.

[0041] In einer weiteren Varianten des Zusammenbringens, welche nicht unter die erfindungsgemäße Maßnahme (a) fällt, legt man die Phosphorverbindung (III), welche gegebenenfalls mit dem Alkohol (II) verdünnt sein kann, vor und bringt diese dann bevorzugt auf eine Temperatur von 50 bis 160°C. Anschließend führt man Vanadiumpentoxid (I) als Feststoff oder gegebenenfalls in Form einer Aufschlämmung in dem Alkohol (II) zu. Das Vanadiumpentoxid (I) beziehungsweise dessen Aufschlämmung kann gegebenenfalls ebenfalls auf eine erhöhte Temperatur, beispielsweise 50 bis 160°C temperiert sein. Das Zusammenbringen erfolgt im Allgemeinen unter Vermischung, bevorzugt unter Rühren.

[0042] Des Weiteren können bei der Herstellung des Katalysator-Precursors sogenannte Promotor-Komponenten zugegeben werden. Als geeignete Promotoren sind die Elemente der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems sowie deren Verbindungen genannt. Geeignete Promotoren sind beispielsweise in WO 97/12674 und WO 95/26817 sowie in US 5,137,860, US 5,296,436, US 5,158,923 und US 4,795,818 beschrieben. Bevorzugt werden als Promotoren Verbindungen der Elemente Kobalt, Molybdän, Eisen, Zink, Hafnium, Zirkon, Lithium, Titan, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Bor, Silicium, Antimon, Zinn, Niob und Wismut, besonders bevorzugt Molybdän, Eisen, Zink, Antimon, Wismut, Lithium. Die promotierten Katalysatoren können einen oder mehrere Promotoren enthalten. Im Allgemeinen werden die Promotor-Komponenten während vor, während oder nach der Umsetzung des Vanadiumpentoxids (I) in Gegenwart des Alkohols (II) mit der Phosphorverbindung (III) zugegeben. Der Gehalt an Promotoren beträgt in Summe im fertigen Katalysator im Allgemeinen nicht mehr als etwa 5 Gew.-%, jeweils als Oxid gerechnet.

[0043] Geeignete Promotor-Komponenten sind beispielsweise die Acetate, Acetylacetonate, Oxalate, Oxide oder Alkoxide der zuvor genannten Promotormetalle, wie etwa Cobalt(II)-acetat, Cobalt(II)-acetylacetonat, Cobalt(II)-chlorid, Molybdän(VI)-oxid, Molyb-I-dän(III)-chlorid, Eisen(III)-acetylacetonat, Eisen(III)-chlorid, Zink(II)-oxid, Zink(II)-acetylacetonat, Lithiumchlorid, Lithium-oxid, Bismut(III)-chlorid, Bismut(III)-ethylhexanoat, Nickel(II)-ethylhexanoat, Nickel(II)-oxalat, Zirkonylchlorid, Zirkon(IV)-butoxid, Silizium(IV)-ethoxid, Niob(V)-chlorid und Niob(V)-oxid. Für weitere Details sei auf die zuvor genannten WO-Offenlegungsschriften und US-Patente verwiesen.

[0044] Das relative molare Verhältnis der Phosphorverbindung (III) zum Vanadiumpentoxid (I) wird im Allgemeinen entsprechend dem gewünschten Verhältnis im Katalysator-Precursor eingestellt. Bevorzugt beträgt das molare Phosphor/Vanadium-Verhältnis im Reaktionsgemisch zur Herstellung des Katalysator-Precursors 1,0 bis 1,5 und besonders bevorzugt 1,1 bis 1,3.

[0045] Die Menge des Alkohols (II) sollte vorteilhafterweise über der für die Reduktion des Vanadiums von der Oxidationsstufe +5 auf eine Oxidationsstufe im Bereich +3,5 bis +4,5 stöchiometrisch erforderlichen Menge liegen. Die Menge sollte ferner so bemessen sein, dass mit dem Vanadiumpentoxid (I) eine Aufschlämmung gebildet werden kann, welche eine intensive Vermischung mit der Phosphorverbindung (III) ermöglicht. Im Allgemeinen beträgt das molare Verhältnis des Alkohols (II) zum Vanadiumpentoxid (I) 10 bis 25 und bevorzugt 12 bis 20.

[0046] Sind die Komponenten Vanadiumpentoxid (I), der Alkohol (II) und die Phosphorverbindung (III) zusammengefügt, so wird das Gemisch zur Umsetzung der genannten Verbindungen über einem Zeitraum von üblicherweise mehreren Stunden unter Vermischung, bevorzugt unter Rühren, auf eine Temperatur von 80 bis 160°C erhitzt. Der zu wählende Temperaturbereich ist von verschiedenen Faktoren, beispielsweise dem Siedepunkt des zugegebenen Alkohols (II) abhängig und durch einfache Versuche zu optimieren. Die flüchtige Verbindungen, wie beispielsweise Wasser, der Alkohol (II) und dessen Abbauprodukte, wie etwa Aldehyd oder Carbonsäure, verdampfen aus der Reaktionsmischung und können entweder abgeführt oder partiell oder vollständig kondensiert und rückgeführt werden. Bevorzugt ist die partielle oder vollständige Rückführung durch Erhitzen unter Rückfluß. Besonders bevorzugt ist die vollständige Rückführung. Die Umsetzung bei erhöhter Temperatur beansprucht im Allgemeinen mehrere Stunden und ist von vielen Faktoren, wie beispielsweise der Art der zugegebenen Komponenten oder der Temperatur abhängig. Zudem können auch über die Temperatur und die gewählte Erhitzungsdauer in einem gewissen Bereich die Eigenschaften des Katalysator-Precursor

eingestellt und beeinflusst werden. Die Parameter Temperatur und Zeit können für ein bestehendes System durch wenige Versuche einfach optimiert werden. Üblicherweise liegt der Zeitbedarf für die genannte Umsetzung bei 1 bis 25 Stunden.

## Maßnahme (b)

[0047] Eine weitere der erfindungsgemäßen Maßnahmen zur Einstellung eines Filtrationswiderstands  $\alpha_H \cdot \eta$  von  $\leq 50 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s/m}^2$  ist die Einwirkung einer Rührleistung bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids (I) in Gegenwart des Alkohols (II) mit der Phosphorverbindung (III) von 0,01 bis 0,6 W/kg Suspension, wobei bei der Berechnung der Rührleistung die physikalisch-chemischen Eigenschaften der gemischten Einsatzstoffe vor der Umsetzung und bei 20°C zugrunde gelegt werden.

[0048] Unter der Rührleistung ist die durch das Rühren auf die Suspension einwirkende Leistung pro Masseneinheit der Suspension zu verstehen. Die Rührleistung ist eine aus dem Bereich der Rührtechnik wohlbekannte Kenngröße für das Rühren von Lösungen und Suspensionen. Sie ist beispielsweise in Werner Hemming, "Verfahrenstechnik" aus der "Kamparth-Reihe Technik, kurz und bündig", Vogel-Verlag, Würzburg, 1975, ISBN 3-8023-0084-X, Kapitel 6.1.1 sowie in Marko Zlokarnik, "Rührtechnik – Theorie und Praxis", Springer-Verlag Berlin 1999, Kapitel 2.1, Seite 73 bis 79 beschrieben.

[0049] Die Rührleistung P berechnet sich unter Kenntnis der dimensionslosen Leistungskennzahl  $N_e$  nach Formel (V)

$$P = N_e \cdot \rho \cdot d^5 \cdot n^3 \quad (\text{V}),$$

wobei  $\rho$  für die mittlere Dichte der Suspension, d für den Durchmesser des Rührers und n für die Drehzahl des Rührers steht. Die dimensionslosen Leistungskennzahl  $N_e$  ist systemabhängig und kann unter Kenntnis der Rührerform und der modifizierten dimensionslosen Reynoldskennzahl  $Re_M$

$$Re_M = \frac{n \cdot d^2}{\nu} \quad (\text{VI}),$$

wobei  $\nu$  für die kinematische Viskosität steht und n und d die oben genannte Bedeutung besitzen, aus dem Diagramm zur Bestimmung der Leistungscharakteristik ermittelt werden. Ein entsprechendes Diagramm ist beispielsweise in Marko Zlokarnik, "Rührtechnik – Theorie und Praxis", Springer-Verlag Berlin 1999, Seite 77, Abb. 2.2 enthalten.

[0050] Bei der Berechnung der Rührleistung werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften der gemischten Einsatzstoffe, namentlich die kinematische Viskosität  $\nu$  und die Dichte  $\rho$ , vor der Umsetzung und bei 20°C zugrunde gelegt.

[0051] Bevorzugt läßt man beim erfindungsgemäßen Verfahren bei Maßnahme (b) eine Rührleistung von 0,01 bis 0,5 W/kg Suspension, besonders bevorzugt von 0,02 bis 0,5 W/kg Suspension und ganz besonders bevorzugt von 0,05 bis 0,4 W/kg Suspension einwirken.

[0052] Das erfindungsgemäße Verfahren kann prinzipiell unter Einsatz unterschiedlicher Rührergeometrien durchgeführt werden. Entsprechend dem Viskositätsbereich der zu rührenden Suspension sind jedoch Scheibenrührer, Impellerührer, Schrägblattrührer, Propellerührer sowie deren Abwandlungen bevorzugt. Je nach der Größe des Ansatzes und dem Volumen und der Geometrie des Rührbehälters ist es gegebenenfalls vorteilhaft, einen Rührer mit mehreren, beispielsweise zwei oder drei, an der Rührwelle befestigten Rührorganen einzusetzen. In diesem Fall spricht man dann von einem "mehrstufigen" Rührer. Das Rühren erfolgt im Allgemeinen in Gegenwart eines oder mehrerer Strombrecher.

[0053] Es sei darauf hingewiesen, dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung Maßnahme (b) unter der Voraussetzung, dass die Maßnahmen (a) und (c) erfüllt sind, optional ist. In diesem Fall ist es beispielsweise auch möglich, bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids (I) in Gegenwart des Alkohols (II) mit der Phosphorverbindung (III) eine deutlich höhere Rührleistung einwirken zu lassen.

[0054] Nach Beendigung der Umsetzung des Vanadiumpentoxids (I) in Gegenwart des Alkohols (II) mit der Phosphorverbindung (III) wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, wobei vor der Filtration gegebenenfalls noch eine Abkühlphase sowie eine Lagerungs- oder Alterungsphase der abgekühlten Reaktionsmischung zwischengeschaltet werden können.

## Maßnahme (c)

[0055] Die dritte der erfindungsgemäßen Maßnahmen zur Einstellung eines Filtrationswiderstands  $\alpha_H \cdot \eta$  von  $\leq 50 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s/m}^2$  ist die Filtration des gebildeten Niederschlags bei einer Temperatur von 65°C bis 160°C. Bevorzugt erfolgt die Filtration bei einer Temperatur von 70 bis 160°C und besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 80 bis 160°C.

[0056] Die Filtration kann beim erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell in den bekannten, zur Filtration geeigneten Vorrichtungen durchgeführt werden. Als Beispiele geeigneter Vorrichtungen seien Nutsen, Plattenfilter und Zentrifugen (z. B. Stülpfilterzentrifugen) genannt. Bevorzugt ist der Einsatz einer Nutsche. Als geeignete Filtermedien seien Filterpapiere, poröse Filterfolien, engmaschige Netze und Gewebe genannt, wobei engmaschige Netze und Gewebe im Allgemeinen bevorzugt sind. Bevorzugt ist die Durchführung einer Druckfiltration.

[0057] Besonders bevorzugt ist der Einsatz einer beheizbaren Druckfilternutsche, welche in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform mit einem beheizbaren Rührer ausgestattet ist. Der beheizbare Rührer kann dabei zum Aufwirbeln der Suspension, zum Glättstreiben des Filterkuchens, zum Wärmeeintrag beim anschließenden Trocknungsvorgang sowie zur Auflockerung beim Produktaustrag dienen.

[0058] Der isolierte Niederschlag kann ungewaschen oder gewaschen weiterverarbeitet werden. Das Waschen des isolierten Niederschlags hat den Vorteil, dass noch anhaftende Reste des Alkohols (II) sowie dessen Abbauprodukte weiter verringert werden können. Als geeignete Lösungsmittel für den Waschvorgang seien beispielsweise Alkohole, aliphati-

sche und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Pentan, Hexan, Benzine, Benzol, Toluol, Xylole), Ketone (z. B. 2-Propanon (Aceton), 2-Butanon, 3-Pentanon, Ether (z. B. 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan) oder deren Mischungen genannt. Wird der isolierte Niederschlag gewaschen, so wird bevorzugt der bei der vorhergehenden Umsetzung gewählte Alkohol (II) eingesetzt.

[0059] Es sei darauf hingewiesen, dass im Rahmen der vorliegenden Erfindung Maßnahme (c) unter der Voraussetzung, dass die Maßnahmen (a) und (b) erfüllt sind, optional ist. In diesem Fall ist es beispielsweise auch möglich, die Filtration des gebildeten Niederschlags bei einer deutlich niedrigeren Temperatur durchzuführen.

[0060] Der Filtrationswiderstand  $\alpha_H \cdot \eta$  ist unter anderem abhängig von der Temperatur, bei der die Filtration durchgeführt wird und der Partikelgrößenverteilung der bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids (I) in Gegenwart des Alkohols (II) mit der Phosphorverbindung (III) gebildeten Partikel. Letztere wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Maßnahmen durch die Durchführung der Maßnahme (a), der Maßnahme (b) oder beider Maßnahmen (a) und (b) signifikant beeinflusst. Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältliche Suspension weist bevorzugt einen Volumen-Anteil der Suspension mit Partikeln  $\leq 10 \mu\text{m}$  von  $\leq 30\%$ , besonders bevorzugt von  $\leq 20\%$  und ganz besonders bevorzugt von  $\leq 10\%$  auf. Die genannte Partikelgrößenverteilung wird üblicherweise über Laserbeugungsspektrometrie bestimmt.

[0061] Die Weiterverarbeitung des isolierten Niederschlags kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen. So kann der isolierte Niederschlag beispielsweise feucht, getrocknet oder vorgetempert weiterverarbeitet werden, wobei zwischen Trocknung und Vortemperung in der Regel ein fließender Übergang besteht.

[0062] Als Trocknung wird im Allgemeinen eine Temperaturbehandlung im Bereich von 30 bis 250°C angesehen, welche in der Regel bei einem Druck von 0,0 ("Vakuum") bis 0,1 MPa abs ("Atmosphärendruck") durchgeführt wird. Bei einer Trocknung unter Vakuum kann gegenüber einer Trocknung unter Atmosphärendruck in der Regel eine niedrigere Temperatur angewandt werden. Die gegebenenfalls bei der Trocknung überstehende Gasatmosphäre kann Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Inertgase, wie etwa Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgase enthalten. Bevorzugt führt man die Trocknung bei einem Druck von 1 bis 30 kPa abs und einer Temperatur von 50 bis 200°C unter sauerstoffhaltiger oder sauerstofffreier Restgasatmosphäre, wie beispielsweise Luft oder Stickstoff, durch. Die Trocknung kann beispielsweise in der zur Filtration eingesetzten Vorrichtung oder in einem separaten Apparat, zum Beispiel einem Trockenschrank oder einem kontinuierlich arbeitenden Bandtrockner durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Trocknung in der zur Filtration eingesetzten Vorrichtung durchgeführt.

[0063] Als Vortemperung wird im Allgemeinen eine Temperaturbehandlung im Bereich von 200 bis 350°C, bevorzugt von 250 bis 350°C angesehen. Die Temperung kann prinzipiell in einem weiten Druckbereich durchgeführt werden, wobei die Anwendung niedriger Drücke die Entfernung organischer Komponenten in der Regel fördert. Im Allgemeinen führt man die Temperung bei einem Druck von 0,0 ("Vakuum") bis 0,15 MPa abs, bevorzugt bei etwa 0,1 MPa abs ("Atmosphärendruck") durch. Die Temperung beansprucht im Allgemeinen mehrere Minuten bis mehrere Stunden und ist von vielen Faktoren, wie beispielsweise der Konzentration der eingesetzten Phosphorverbindung (III), der Art des eingesetzten Alkohols (II), der weiteren Behandlung des abgeschiedenen Niederschlags (z. B. Alterung des Niederschlags) sowie der gewählten Temper-Temperatur abhängig. So ist es beispielsweise möglich, dass eine zeitlich lange Temperung bei niedriger Temperatur zu einem ähnlichen Ergebnis führt wie eine zeitlich kürzere Temperung bei einer mittleren oder höheren Temperatur. Die Parameter Temperatur und Zeit können für ein bestehendes System durch wenige Versuche einfach optimiert werden. In der Regel liegt die erforderliche Temperzeit bei 0,5 bis 10 Stunden. Die bei der Temperung vorhandene Gasatmosphäre kann Sauerstoff, Wasserdampf und/oder Inertgase, wie etwa Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgase enthalten. Bevorzugt erfolgt die Temperung unter Luft.

[0064] Die Temperung kann beispielsweise diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Als geeignete Apparate seien Trockenschrank, Muffelofen, Bandkalzinier Vorrichtung, Wirbeltrockner oder Drehrohr genannt. Um ein gleichmäßig getempertes Produkt zu erhalten, ist es in der Regel vorteilhaft ein kontinuierlich arbeitendes Temperverfahren mit Vermischung des zu tempernden Pulvers einzusetzen. Besonders bevorzugt ist daher die Temperung in einem kontinuierlich betriebenen Drehrohr.

[0065] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird der isolierte Niederschlag bevorzugt getrocknet und anschließend in einem Temperaturbereich von 250 bis 350°C unter Luftatmosphäre getempert.

[0066] Im Allgemeinen wird das nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Produkt zu Partikeln mit einem gemittelten Durchmesser von mindestens 2 mm und bevorzugt von mindestens 3 mm geformt. Unter dem gemittelten Durchmesser eines Partikels ist der Mittelwert aus der kleinsten und der größten Abmessung zwischen zwei planparallelen Platten zu verstehen.

[0067] Unter Partikeln sind sowohl regellos geformte Partikel als auch geometrisch geformte Partikel, sogenannte Formkörper, zu verstehen. Bevorzugt wird das aus Schritt (c) erhaltene, getemperte Produkt zu Formkörper geformt. Als geeignete Formkörper seien beispielsweise Tabletten, Zylinder, Hohlzylinder, Kugeln, Stränge, Wagenräder oder Extrudate genannt. Besondere Formen, wie beispielsweise "Trilobes" und "Tristars" (siehe WO 93/01155) oder Formkörper mit mindestens einer Einkerbung an der Außenseite (siehe US 5,168,090) sind ebenfalls möglich.

[0068] Bevorzugt erfolgt die Formgebung durch Tablettierung, wobei hierzu üblicherweise das getrocknete und bevorzugt das vorgetemperte Katalysator-Precursor-Pulver eingesetzt wird. Als bevorzugt herzustellende Formkörper seien Tabletten, Zylinder und Hohlzylinder genannt. Zur Tablettierung wird dem Pulver im Allgemeinen ein Tablettierungsmittel zugesetzt und innig vermischt. Tablettierungsmittel sind in der Regel katalytisch inert und verbessern die Tablettierungseigenschaften des sogenannten Pulvers, beispielsweise durch Erhöhung der Gleit- und Rieselfähigkeit. Als geeignetes Tablettierungsmittel sei Graphit genannt. Die zugesetzten Tablettierungsmittel verbleiben in der Regel im aktivierten Katalysator. Typischerweise liegt der Gehalt an Tablettierungsmittel im fertigen Katalysator bei etwa 2 bis 6 Gew.-%.

[0069] Besonders bevorzugt werden Formkörper mit einer im Wesentlichen hohlzylinderförmigen Struktur geformt. Unter einer im Wesentlichen hohlzylinderförmigen Struktur ist eine Struktur zu verstehen, welche im Wesentlichen einen Zylinder mit einer zwischen den beiden Deckelflächen hindurchgehenden Öffnung umfaßt. Der Zylinder ist charakteri-



siert durch zwei im Wesentlichen parallele Deckelflächen und einer Mantelfläche, wobei der Querschnitt des Zylinders, d. h. parallel zu den Deckelflächen, im Wesentlichen von kreisförmiger Struktur ist. Der Querschnitt der hindurchgehenden Öffnung, d. h. parallel zu den Deckelflächen des Zylinders, ist im Wesentlichen ebenfalls von kreisförmiger Struktur. Bevorzugt befindet sich die hindurchgehende Öffnung mittig zu den Deckelflächen, wobei andere räumliche Anordnungen damit nicht ausgeschlossen sind.

5 [0070] Der Begriff "im Wesentlichen" weist darauf hin, daß Abweichungen von der Idealgeometrie, wie beispielsweise leichte Deformationen der kreisförmigen Struktur, nicht planparallel ausgerichtete Deckelflächen, abgeplattete Ecken und Kanten, Oberflächenrauigkeit oder Einkerbungen in der Mantelfläche, den Deckelflächen oder der Innenfläche der hindurchgehenden Bohrung beim erfindungsgemäßen Katalysator mit umfaßt sind. Im Rahmen der Genauigkeit der  
10 Tablettierkunst sind kreisförmige Deckelflächen, ein kreisförmiger Querschnitt der hindurchgehenden Bohrung, parallel ausgerichtete Deckelflächen und makroskopisch glatte Oberflächen bevorzugt.

[0071] Die im Wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur kann beschrieben werden durch einen äußeren Durchmesser  $d_1$ , einer Höhe  $h$  als Abstand der beiden Deckelflächen und einem Durchmesser des inneren Lochs (hindurchgehende Öffnung)  $d_2$ . Der äußere Durchmesser  $d_1$  beträgt bevorzugt 3 bis 10 mm, besonders bevorzugt 4 bis 8 mm, ganz besonders bevorzugt 4,5 bis 6 mm. Die Höhe  $h$  beträgt bevorzugt 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 2 bis 6 mm, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3,5 mm. Der Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  beträgt bevorzugt 1 bis 8 mm, besonders bevorzugt 2 bis 6 mm, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 mm. Besonders bevorzugt ist eine hohlzylinderförmige Struktur, welche (a) ein Verhältnis der Höhe  $h$  zum Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  von höchstens 1,5 und (b) ein Verhältnis der geometrischen Oberfläche  $A_{\text{geo}}$  zum geometrischen Volumen  $V_{\text{geo}}$  von mindestens  $2 \text{ mm}^{-1}$  aufweist, wie sie etwa in WO 01/68245 beschrieben ist.

[0072] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird durch die Durchführung mindestens zweier Maßnahmen aus der Reihe (a), (b) und (c) der erfindungsgemäßen Maßnahmen ein Filtrationswiderstands  $\alpha_H \cdot \eta$  von  $\leq 50 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s/m}^2$  eingestellt. Dabei ist es im Rahmen der Erfindung unwesentlich, welche zwei der erfindungsgemäßen Maßnahmen durchgeführt werden. An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass es bei Maßnahme  
25 (a) zwei alternative, erfindungsgemäße Möglichkeiten für das Zusammenbringen der Einsatzstoffe Vanadiumpentoxid (I), Alkohol (II) und Phosphorverbindung (III) gibt, nämlich Maßnahme (i), im Folgenden abgekürzt als (a-i), und Maßnahme (ii), im Folgenden abgekürzt als (a-ii).

[0073] Als mögliche Kombinationen der erfindungsgemäßen Maßnahmen seien explizit genannt: (a-i) und (b), (a-i) und (c), (b) und (c), (a-i) und (b) und (c), (a-ii) und (b), (a-ii) und (c) sowie (a-ii) und (b) und (c).

30 [0074] Von den oben genannten sieben Kombinationen sind jene Kombinationen, welche die Maßnahme (a-i) oder (a-ii) enthalten, bevorzugt. Diese bevorzugten Kombinationen sind: (a-i) und (b), (a-i) und (c), (a-i) und (b) und (c), (a-ii) und (b), (a-ii) und (c) sowie (a-ii) und (b) und (c).

[0075] Besonders bevorzugt sind die Kombinationen, welche die Maßnahme (a-i) enthalten sowie die Kombinationen, welche alle drei erfindungsgemäßen Maßnahmen (a), (b) und (c) enthalten. Diese besonders bevorzugten Kombinationen sind: (a-i) und (b), (a-i) und (c), (a-i) und (b) und (c) sowie (a-ii) und (b) und (c).

35 [0076] Ganz besonders bevorzugt sind die Kombinationen, welche alle drei erfindungsgemäßen Maßnahmen (a), (b) und (c) enthalten. Diese ganz besonders bevorzugten Kombinationen sind: (a-i) und (b) und (c) sowie (a-ii) und (b) und (c), insbesondere (a-i) und (b) und (c).

[0077] Das Vanadiumpentoxid (I) wird bevorzugt in Form eines Pulvers, besonders bevorzugt in einem Kornbereich von 50 bis 500  $\mu\text{m}$  eingesetzt. Liegen deutlich größere Partikel vor, so wird der Feststoff vor dessen Einsatz zerkleinert und gegebenenfalls gesiebt. Geeignete Apparate sind beispielsweise Kugelmøhlen oder Planetenmøhlen.

40 [0078] Als primärer oder sekundärer, nichtcyclischer oder cyclischer, unverzweigter oder verzweigter, gesättigter Alkohol mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen (II) wird beim erfindungsgemäßen Verfahren im Allgemeinen ein primärer oder sekundärer, unverzweigter oder verzweigter  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol oder deren Gemische eingesetzt. Als geeignete Alkohole seien n-Propanol (1-Propanol), Isopropanol (2-Propanol), n-Butanol (1-Butanol), sek-Butanol (2-Butanol), Isobutanol (2-Methyl-1-propanol), 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-2-butanol, 2,2-Dimethyl-1-propanol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 2-Methyl-1-hexanol, 3-Methyl-1-pentanol, 4-Methyl-1-pentanol, 3-Methyl-2-pentanol, 4-Methyl-2-pentanol, 2,2-Dimethyl-1-butanol, 2,3-Dimethyl-1-butanol, 3,3-Dimethyl-1-butanol, 3,3-Dimethyl-2-butanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol und deren Gemische genannt. Besonders bevorzugt eingesetzt werden primäre, unverzweigte oder verzweigte  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_5$ -Alkanole sowie Cyclohexanol. Ganz besonders bevorzugt sind n-Propanol (1-Propanol), n-Butanol (1-Butanol), Isobutanol (2-Methyl-1-propanol), 1-Pentanol, 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol und Cyclohexanol, insbesondere von Isobutanol.

50 [0079] Als geeignete fünf- oder dreiwertige Phosphorverbindung (III) seien beispielsweise Ortho-, Pyro-, Polyphosphorsäure, Phosphorsäureester und phosphorige Säure genannt. Bevorzugt wird eine fünfwertige Phosphorverbindung, besonders bevorzugt Orthophosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), Pyrophosphorsäure ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), Polyphosphorsäure ( $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  mit  $n \geq 3$ ) oder deren Mischungen eingesetzt.

[0080] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man eine Mischung aus Ortho-, Pyro- und Polyphosphorsäure mit einem rechnerischen Gehalt an  $\text{H}_3\text{PO}_4$  von 102 bis 110 Gew.-%, insbesondere von 104 bis 106 Gew.-% ein. Die einzusetzende Phosphorsäure wird im Allgemeinen durch Einbringung von Phosphorpentoxid in Wasser oder wässriger, beispielsweise 85 bis 100%-iger, Phosphorsäure, dargestellt.

60 [0081] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung des Katalysator-Precursors wird in einem geeigneten Rührapparat bei einer Temperatur von  $\geq 0^\circ\text{C}$  und  $< 50^\circ\text{C}$  eine Aufschlämmung von Vanadiumpentoxid in Isobutanol vorgelegt und unter Rühren 102 bis 110%-ige Phosphorsäure zugeführt. Anschließend wird unter weiterem Rühren mit Rührleistung von 0,01 bis 0,6 W/kg Suspension mit einer Aufheizrate von  $\geq 1,5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur von 80 bis  $120^\circ\text{C}$  aufgeheizt und für mehrere Stunden unter weiterem Rühren mit der oben genannten Rührleistung unter Rückflußbedingungen belassen. Im Anschluß daran wird die heiße Suspension, bevorzugt in dem genannten Temperaturbereich von 80 bis  $120^\circ\text{C}$  filtriert, mit wenig Isobutanol gewaschen und bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis  $200^\circ\text{C}$  unter Vakuum getrocknet. Der isolierte und getrocknete Niederschlag wird nun kontinuierlich, bevorzugt in einem



Drehrohr, unter Luft bei etwa Atmosphärendruck in einem Temperaturbereich von 250 bis 350°C und einer mittleren Verweilzeit im Bereich von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 1 bis 3 Stunden, getempert. Das erhaltene, getemperte Produkt wird nun mit 2 bis 6 Gew.-% Graphit innig vermischt und zu tablettenförmigen oder hohlzylinderförmigen Formkörpern tablettiert. Bevorzugt wird der Katalysator-Precursor zu Hohlzylindern mit einem äußeren Durchmesser  $d_1$  von 5 bis 6 mm, einer Höhe  $h$  von 3 bis 4 mm und einem Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  von 2 bis 3 mm tablettiert.

[0082] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung des Katalysator-Precursors wird in einem geeigneten Rührapparat eine auf 50 bis 120°C erhitze Aufschlämmung von Vanadiumpentoxid in Isobutanol bereitgestellt. Die genannte Aufschlämmung kann auf verschiedene Art und Weise, beispielsweise durch Zusammenbringen von Vanadiumpentoxid und Isobutanol und anschließendem Erhitzen auf die gewünschte Temperatur oder Einbringung von Vanadiumpentoxid in zuvor erhitztes Isobutanol bereitgestellt werden. In diese, auf 50 bis 120°C erhitze Aufschlämmung von Vanadiumpentoxid in Isobutanol wird nun unter Rühren mit einer Rührleistung von 0,01 bis 0,6 W/kg Suspension 102 bis 110%-ige Phosphorsäure zugeführt. Anschließend wird das Gemisch für mehrere Stunden unter weiterem Rühren mit der oben genannten Rührleistung bei einer Temperatur von 80 bis 120°C unter Rückflußbedingungen belassen, wobei gegebenenfalls zuvor eine Aufheizung zur Erreichung der 80 bis 120°C erforderlich sein kann. Im Anschluß daran wird die heiße Suspension, bevorzugt in dem genannten Temperaturbereich von 80 bis 120°C filtriert, mit wenig Isobutanol gewaschen und bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 200°C unter Vakuum getrocknet. Der isolierte und getrocknete Niederschlag wird nun kontinuierlich, bevorzugt in einem Drehrohr, unter Luft bei etwa Atmosphärendruck in einem Temperaturbereich von 250 bis 350°C und einer mittleren Verweilzeit im Bereich von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 1 bis 3 Stunden, getempert. Das erhaltene, getemperte Produkt wird nun mit 2 bis 6 Gew.-% Graphit innig vermischt und zu tablettenförmigen oder hohlzylinderförmigen Formkörpern tablettiert. Bevorzugt wird der Katalysator-Precursor zu Hohlzylindern mit einem äußeren Durchmesser  $d_1$  von 5 bis 6 mm, einer Höhe  $h$  von 3 bis 4 mm und einem Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  von 2 bis 3 mm tablettiert.

[0083] Des Weiteren wurde ein Katalysator-Precursor für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen gefunden, welcher gemäß dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

[0084] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, wobei die Herstellung des Katalysator-Precursors technisch einfach durchzuführen, und der Katalysator-Precursor auch im technischen Maßstab vor allem schnell und effizient isolierbar ist und als selektivitäts- und aktivitätsbestimmende Vorstufe die Herstellung eines Katalysators mit einer hohen Aktivität und einer hohen Selektivität ermöglicht. Die schnelle und effiziente Filtration trägt wesentlich zu einer schnellen und effizienten Produktion des gesamten Katalysator-Precursors bei. Bei gleicher Filtrationskapazität ist ein deutlich höherer Durchsatz erreichbar.

[0085] Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysators für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, durch Behandlung eines Vanadium, Phosphor- und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors in mindestens einer Atmosphäre, umfassend Sauerstoff ( $O_2$ ), Wasserstoffoxid ( $H_2O$ ) und/oder Inertgas in einem Temperaturbereich von 250 bis 600°C, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Katalysator-Precursor einen erfindungsgemäßen Katalysator-Precursor gemäß obiger Beschreibung einsetzt.

[0086] Als geeignete Inertgase seien beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid und Edelgase genannt.

[0087] Die Kalzinierung kann diskontinuierlich, beispielsweise in einem Schachtofen, Hordenofen, Muffelofen oder Wärmeschrank oder kontinuierlich, beispielsweise in einem Drehrohr, Bandkalzinierofen oder Drehkugelfofen durchgeführt werden. Sie kann sukzessive verschiedene Abschnitte hinsichtlich der Temperatur wie Aufheizen, Konstanthalten der Temperatur oder Abkühlen und sukzessive verschiedene Abschnitte hinsichtlich der Atmosphären wie beispielsweise sauerstoffhaltige, wasserdampfhaltige, sauerstofffreie Gasatmosphären enthalten. Geeignete Präformierungsverfahren sind beispielsweise in den Patenten US 5,137,860 und US 4,933,312 und der Offenlegungsschrift WO 95/29006 beschrieben, auf die ausdrücklich jedoch nicht limitierend bezug genommen wird. Besonders bevorzugt ist die kontinuierliche Kalzinierung in einem Bandkalzinierofen mit mindestens zwei, beispielsweise zwei bis zehn Kalzinierungszonen, welche gegebenenfalls eine unterschiedliche Gasatmosphäre und eine unterschiedliche Temperatur aufweisen. Durch geeignete, an das jeweilige Katalysatorsystem angepaßte Kombination von Temperaturen, Behandlungsdauern und Gasatmosphären kann die mechanische und katalytische Eigenschaft des Katalysators beeinflußt und somit gezielt eingestellt werden.

[0088] Beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt ist eine Kalzinierung, bei der man den Katalysator-Precursor

(i) in mindestens einer Kalzinierungszone in einer oxidierenden Atmosphäre mit einem Sauerstoff-Gehalt von 2 bis 21 Vol.-% auf eine Temperatur von 200 bis 350°C aufheizt und unter diesen Bedingungen bis zur Einstellung der gewünschten mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums beläßt; und

(ii) in mindestens einer weiteren Kalzinierungszone in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre mit einem Sauerstoff-Gehalt von  $\leq 0,5$  Vol.-% und einem Wasserstoffoxid-Gehalt von 20 bis 75 Vol.-% auf eine Temperatur von 300 bis 500°C aufheizt und  $\geq 0,5$  Stunden unter diesen Bedingungen beläßt.

[0089] Bei Schritt (i) wird der Katalysator-Precursor in einer oxidierend wirkenden Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von im Allgemeinen 2 bis 21 Vol.-% und bevorzugt von 5 bis 21 Vol.-% bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und bevorzugt von 250 bis 350°C über einen Zeitraum, der wirksam ist, die gewünschte mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums einzustellen, belassen. Im Allgemeinen setzt man bei Schritt (i) Mischungen aus Sauerstoff, Inertgasen (z. B. Stickstoff oder Argon), Wasserstoffoxid (Wasserdampf) und/oder Luft sowie Luft ein. Aus der Sicht des

durch die Kalzinierungszone(n) geführten Katalysator-Precursors kann die Temperatur während des Kalzinierschrittes (i) konstant gehalten werden, im Mittel steigen oder fallen. Da dem Schritt (i) im Allgemeinen eine Aufheizphase vorangeschaltet ist, wird die Temperatur in der Regel zunächst ansteigen, um dann bei dem gewünschten Endwert einzupendeln. Im Allgemeinen ist daher der Kalzinierungszone von Schritt (i) mindestens eine weitere Kalzinierungszone zur

5 Aufheizung des Katalysator-Precursors vorangeschaltet.

[0090] Der Zeitraum, über den die Temperatur in Schritt (i) aufrecht erhalten wird, ist beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt derart zu wählen, dass sich eine mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums auf einen Wert von +3,9 bis +4,4, bevorzugt von +4,0 bis +4,3, einstellt.

10 [0091] Da die Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums während der Kalzinierung aus apparativen und zeitlichen Gründen nur äußerst schwierig zu bestimmen ist, ist der erforderliche Zeitraum vorteilhafterweise in Vorversuchen experimentell zu bestimmen. In der Regel dient hierzu eine Meßreihe, bei der unter definierten Bedingungen getempert wird, wobei die Proben nach unterschiedlichen Zeiten aus dem System entfernt, abgekühlt und bezüglich der mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums analysiert werden.

15 [0092] Der bei Schritt (i) erforderliche Zeitraum ist im Allgemeinen abhängig von der Natur des Katalysator-Precursors, der eingestellten Temperatur und der gewählten Gasatmosphäre, insbesondere des Sauerstoff-Gehalts. Im Allgemeinen erstreckt sich der Zeitraum bei Schritt (i) auf eine Dauer von über 0,5 Stunden und bevorzugt von über 1 Stunde. Im Allgemeinen ist ein Zeitraum von bis zu 4 Stunden, bevorzugt von bis zu 2 Stunden zur Einstellung der gewünschten mittleren Oxidationsstufe ausreichend. Unter entsprechend eingestellten Bedingungen (z. B. unterer Bereich des Temperaturintervalls und/oder geringer Gehalt an molekularem Sauerstoff) kann aber auch ein Zeitraum von über 6 Stunden erforderlich sein.

20 [0093] Bei Schritt (ii) wird die erhaltene Katalysatorzwischenstufe in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von  $\leq 0,5$  Vol.-% und an Wasserstoffoxid (Wasserdampf) von 20 bis 75 Vol.-%, bevorzugt von 30 bis 60 Vol.-% bei einer Temperatur von 300 bis 500°C und bevorzugt von 350 bis 450°C über einen Zeitraum von  $\geq 0,5$  Stunden, bevorzugt 2 bis 10 Stunden und besonders bevorzugt 2 bis 4 Stunden belassen. Die nicht-oxidierende Atmosphäre enthält neben dem genannten Wasserstoffoxid im Allgemeinen überwiegend Stickstoff und/oder Edelgase, wie beispielsweise Argon, wobei hierunter keine Einschränkung zu verstehen ist. Auch Gase, wie beispielsweise Kohlendioxid sind prinzipiell geeignet. Bevorzugt enthält die nicht-oxidierende Atmosphäre  $\geq 40$  Vol.-% Stickstoff. Aus der Sicht des durch die Kalzinierungszone(n) geführten Katalysator-Precursors kann die Temperatur während des Kalzinierschrittes (ii) konstant gehalten werden, im Mittel steigen oder fallen. Wird Schritt (ii) bei einer höheren oder

25 tieferen Temperatur als Schritt (i) durchgeführt, so befindet sich zwischen den Schritten (i) und (ii) in der Regel eine Aufheiz- oder Abkühlphase, welche gegebenenfalls in einer weiteren Kalzinierungszone implementiert ist. Um eine verbesserte Trennung zur sauerstoffhaltigen Atmosphäre des Schrittes (i) zu ermöglichen, kann diese weitere Kalzinierungszone zwischen (i) und (ii) beispielsweise zur Spülung mit Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff, gespült werden. Bevorzugt wird Schritt (ii) bei einer um 50 bis 150°C höheren Temperatur als Schritt (i) durchgeführt.

30 [0094] Im Allgemeinen umfasst die Kalzinierung einen weiteren, zeitlich nach Schritt (ii) durchzuführenden Schritt (iii), bei dem man den kalzinierten Katalysator-Precursor in einer Inertgas-Atmosphäre auf eine Temperatur von  $\leq 300^\circ\text{C}$ , bevorzugt von  $\leq 200^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt von  $\leq 150^\circ\text{C}$  abkühlt.

35 [0095] Vor, zwischen und/oder nach den Schritten (i) und (ii), beziehungsweise (i), (ii) und (iii) sind bei der Kalzinierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weitere Schritte möglich. Ohne limitierend zu wirken seien als weitere Schritte beispielsweise Änderungen in der Temperatur (Aufheizen, Abkühlen), Änderungen in der Gasatmosphäre (Umstellung der Gasatmosphäre), weitere Haltezeiten, Überführungen der Katalysatorzwischenstufe in andere Apparate oder Unterbrechungen des gesamten Kalziniervorgangs genannt.

40 [0096] Da der Katalysator-Precursor in der Regel vor Beginn der Kalzinierung eine Temperatur von  $< 100^\circ\text{C}$  besitzt, ist dieser vor Schritt (i) üblicherweise aufzuheizen. Das Aufheizen kann unter Anwendung verschiedener Gasatmosphären durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das Aufheizen in einer oxidierend wirkenden Atmosphäre, wie unter Schritt (i) definiert, oder einer Inertgas-Atmosphäre, wie unter Schritt (iii) definiert, durchgeführt. Auch ein Wechsel der Gasatmosphäre während der Aufheizphase ist möglich. Besonders bevorzugt ist das Aufheizen in der oxidierend wirkenden Atmosphäre, welche auch in Schritt (i) angewendet wird.

45 [0097] Des Weiteren wurde ein Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen gefunden, welcher gemäß dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

50 [0098] Der durch das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt hergestellte Katalysator weist ein Phosphor/Vanadium-Atomverhältnis von 0,9 bis 1,5, besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,2 und ganz besonders bevorzugt von 1,0 bis 1,1, eine mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums von +3,9 bis +4,4 und besonders bevorzugt von 4,0 bis 4,3, eine BET-Oberfläche von 10 bis 50  $\text{m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt von 20 bis 40  $\text{m}^2/\text{g}$ , ein Porenvolumen von 0,1 bis 0,5  $\text{ml/g}$  und besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,4  $\text{ml/g}$  und eine Schüttdichte von 0,5 bis 1,5  $\text{kg/l}$  und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0  $\text{kg/l}$  auf.

55 [0099] Der erfindungsgemäße Katalysator ist technisch einfach, schnell und effizient herstellbar und ermöglicht in der heterogenkatalytischen Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen zu Maleinsäureanhydrid eine hohe Kohlenwasserstoffbelastung bei gleichzeitig hohem Umsatz, eine hohe Aktivität, eine hohe Selektivität sowie eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute.

60 [0100] Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen erfindungsgemäßen Katalysator gemäß obiger Beschreibung einsetzt.

65 [0101] Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid werden im Allgemeinen Rohrbündelreaktoren eingesetzt. Als Kohlenwasserstoffe werden im Allgemeinen aliphatische und aromatische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise 1,3-Butadien, 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, C<sub>4</sub>-Gemisch, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, 1-Penten, 2-cis-Penten, 2-trans-Penten,

n-Pentan, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, Cyclopenten, Cyclopentan, C<sub>5</sub>-Gemisch, Hexene, Hexane, Cyclohexan und Benzol geeignet. Bevorzugt eingesetzt werden 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, Benzol oder deren Mischungen geeignet. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von n-Butan und n-Butan-haltigen Gasen und Flüssigkeiten. Das verwendete n-Butan kann beispielsweise aus dem Erdgas, aus Steamcrackern oder FCC-Crackern stammen.

[0102] Die Zugabe des Kohlenwasserstoffs erfolgt im Allgemeinen mengengeregt, d. h. unter stetiger Vorgabe einer definierten Menge pro Zeiteinheit. Der Kohlenwasserstoff kann in flüssiger oder gasförmiger Form dosiert werden. Bevorzugt ist die Dosierung in flüssiger Form mit anschließender Verdampfung vor Eintritt in den Rohrbündelreaktor.

[0103] Als Oxidationsmittel werden Sauerstoff enthaltende Gase, wie beispielsweise Luft, synthetische Luft, ein mit Sauerstoff angereichertes Gas oder auch sogenannter "reiner", d. h. z. B. aus der Luftzerlegung stammender Sauerstoff eingesetzt. Auch das Sauerstoff-enthaltende Gas wird mengengeregt zugegeben.

[0104] Das durch den Rohrbündelreaktor zu leitende Gas enthält im Allgemeinen eine Kohlenwasserstoff-Konzentration von 0,5 bis 15 Vol.-% und eine Sauerstoff-Konzentration von 8 bis 25 Vol.-%. Der zu einhundert Vol.-% fehlende Anteil setzt sich aus weiteren Gasen wie beispielsweise Stickstoff, Edelgasen, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, oxygenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Ethanol, Acetaldehyd, Essigsäure, Propanol, Propionaldehyd, Propionsäure, Acrolein, Crotonaldehyd) und deren Mischungen zusammen. Bevorzugt beträgt der n-Butan-Anteil an der Gesamtmenge an Kohlenwasserstoff  $\geq 90\%$  und besonders bevorzugt  $\geq 95\%$ .

[0105] Zur Gewährung einer langen Katalysatorstandzeit und weiteren Erhöhung von Umsatz, Selektivität, Ausbeute, Katalysator-Belastung und Raum/Zeit-Ausbeute wird dem Gas beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eine flüchtige Phosphorverbindung zugeführt. Ihre Konzentration beträgt zu Beginn, d. h. am Reaktoreingang, mindestens 0,2 Volumen-ppm, d. h.  $0,2 \cdot 10^{-6}$  Volumenanteile der flüchtigen Phosphorverbindungen bezogen auf das Gesamtvolumen des Gases am Reaktoreingang. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,2 bis 20 Volumen-ppm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Volumen-ppm. Als flüchtige Phosphorverbindungen sind all jene Phosphorenhaltende Verbindungen zu verstehen, welche in der gewünschten Konzentration unter den Einsatzbedingungen gasförmig vorliegen. Als geeignete flüchtige Phosphorverbindungen sind beispielsweise Phosphine und Phosphorsäureester genannt. Besonders bevorzugt sind die C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl-Phosphorsäureester, ganz besonders bevorzugt Trimethylphosphat, Triethylphosphat und Tripropylphosphat, insbesondere Triethylphosphat.

[0106] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 350 bis 480°C durchgeführt. Unter der genannten Temperatur wird die Temperatur der im Rohrbündelreaktor befindlichen Katalysatorschüttung verstanden, welche bei Ausübung des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion vorliegen würde. Ist diese Temperatur nicht an allen Stellen exakt gleich, so meint der Begriff den Zahlenmittelwert der Temperaturen längs der Reaktionszone. Insbesondere bedeutet dies, daß die wahre, am Katalysator vorliegende Temperatur aufgrund der Exothermie der Oxidationsreaktion auch außerhalb des genannten Bereichs liegen kann. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von 380 bis 460°C, besonders bevorzugt 380 bis 430°C durchgeführt.

[0107] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einem Druck unterhalb von Normaldruck (z. B. bis 0,05 MPa abs) als auch oberhalb von Normaldruck (z. B. bis 10 MPa abs) ausgeübt werden. Darunter ist der in der Rohrbündelreaktor-Einheit vorliegende Druck zu verstehen.

[0108] Bevorzugt ist ein Druck von 0,1 bis 1,0 MPa abs, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 MPa abs.

[0109] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in zwei bevorzugten Verfahrensvarianten, der Variante mit "geradem Durchgang" und der Variante mit "Rückführung" durchgeführt werden. Beim "geraden Durchgang" wird aus dem Reaktorausstrag Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt und das verbleibende Gasgemisch ausgeschleust und gegebenenfalls thermisch verwertet. Bei der "Rückführung" wird aus dem Reaktorausstrag ebenfalls Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt, das verbleibende Gasgemisch, welches nichtumgesetzten Kohlenwasserstoff enthält, ganz oder teilweise zum Reaktor rückgeführt. Eine weitere Variante der "Rückführung" ist die Entfernung des nichtumgesetzten Kohlenwasserstoffs und dessen Rückführung zum Reaktor.

[0110] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid setzt man n-Butan als Ausgangs-Kohlenwasserstoff ein und führt die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation "geraden Durchgang" an dem erfindungsgemäßen Katalysator durch.

[0111] Das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren ermöglicht eine hohe Kohlenwasserstoff-Belastung des Katalysators bei einem hohen Umsatz infolge einer hohen Aktivität. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht ferner eine hohe Selektivität, eine hohe Ausbeute und daher auch eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute an Maleinsäureanhydrid.

#### Definitionen

[0112] Die in dieser Schrift verwendeten Größen sind, falls nicht anders erwähnt, wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
 \text{Raum/Zeit-Ausbeute} &= \frac{m_{\text{Maleinsäureanhydrid}}}{V_{\text{Katalysator}} \cdot t} \\
 \text{Belastung} &= \frac{V_{\text{Kohlenwasserstoff}}}{V_{\text{Katalysator}} \cdot t} \\
 \text{Umsatz } U &= \frac{n_{\text{KW,Reaktor,ein}} - n_{\text{KW,Reaktor,aus}}}{n_{\text{KW,Reaktor,ein}}} \\
 \text{Selektivität } S &= \frac{n_{\text{MSA,Reaktor,aus}}}{n_{\text{KW,Reaktor,ein}} - n_{\text{KW,Reaktor,aus}}} \\
 \text{Ausbeute } A &= U \cdot S
 \end{aligned}$$

$m_{\text{Maleinsäureanhydrid}}$ : Masse an produziertem Maleinsäureanhydrid [g]  
 $V_{\text{Katalysator}}$ : Schüttvolumen Katalysator, summiert über alle Reaktionszonen [l]  
 $t$ : Zeiteinheit [h]  
 $V_{\text{Kohlenwasserstoff}}$ : auf 0°C und 0,1013 MPa normiertes Volumen des Kohlenwasserstoffs in der Gasphase [NI] (Rechnerische Größe. Liegt ein Kohlenwasserstoff unter diesen Bedingungen in der Flüssigphase vor, so wird über das ideale Gasgesetz das hypothetische Gasvolumen berechnet.)  
 $U$ : Umsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang  
 $S$ : Selektivität bzgl. Maleinsäureanhydrid pro Reaktordurchgang  
 $A$ : Ausbeute an Maleinsäureanhydrid pro Reaktordurchgang  
 $n_{\text{KW,Reaktor,ein}}$ : Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Reaktoreingang [mol/h]  
 $n_{\text{KW,Reaktor,aus}}$ : Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Reaktorausgang [mol/h]  
 $n_{\text{KW,Anlage,ein}}$ : Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Eingang der Anlage [mol/h]  
 $n_{\text{KW,Anlage,aus}}$ : Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Ausgang der Anlage [mol/h]  
 $n_{\text{MSA,Reaktor,aus}}$ : Stoffmengenstrom an Maleinsäureanhydrid am Reaktorausgang [mol/h]  
 $n_{\text{MSA,Anlage,aus}}$ : Stoffmengenstrom an Maleinsäureanhydrid am Ausgang der Anlage [mol/h]

#### Beispiele

#### Bestimmung der Filtrationszeit (für Beispiele 1 bis 4)

**[0113]** Zur Bestimmung der Filtrationszeit wurde die in den Beispielen 1 bis 4 erhaltene Suspension bei der Temperatur  $T$  in eine Glasfilternutsche gegeben, ohne weitere mechanische Einwirkung, wie beispielsweise Umrühren, belassen und der zeitliche Verlauf der Filtration verfolgt. Die Filtrationszeit ist definiert als die Zeitspanne zwischen Aufgabe der Suspension auf die Glasfilternutsche bis zu dem Zeitpunkt, an dem der Nutschkuchen ohne überstehende Mutterlauge vorlag.

#### Ermittlung der Rührleistung

**[0114]** Die Ermittlung der Rührleistung erfolgte analog den Ausführungen in der Beschreibung unter Berechnung der modifizierten dimensionslosen Reynoldskennzahl  $Re_M$  nach Formel (VI), Ermittlung der sich daraus und unter Berücksichtigung der Rührerform ergebenden dimensionslosen Leistungskennzahl  $N_e$  und Berechnung nach Formel (V). Der Ermittlung der Rührleistung wurden die Drehzahl des Rührers  $n$ , der Durchmesser des Rührers  $d$ , die kinematische Viskosität  $\nu$  der gemischten Einsatzstoffe vor der Umsetzung bei 20°C, die Dichte  $\rho$  der gemischten Einsatzstoffe vor der Umsetzung bei 20°C und das Diagramm zur Bestimmung der Leistungscharakteristik nach Marko Zlokarnik, "Rührtechnik – Theorie und Praxis", Springer-Verlag Berlin 1999, Seite 77, Abb. 2.2 zugrunde gelegt.

#### Bestimmung des Filtrationswiderstandes durch Druckfiltration

**[0115]** Die Bestimmung des Filtrationswiderstandes durch Druckfiltration ist eine bekannte Methode und beispielsweise in der VDI-Richtlinie 2762 "Filtrierbarkeit von Suspensionen/Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes" vom Verein Deutscher Ingenieure, Februar 1997 beschrieben. Zur experimentellen Bestimmung des Filtrationswiderstandes wurden die in den einzelnen Beispielen angegebenen Mengen an Suspension bei der gewünschten Filtrationstemperatur in eine beheizbare Druckfilternutsche gegeben. Diese war ausgestattet mit einer Filterfläche  $A$  von 20 cm<sup>2</sup> eines Polypropylengewebes mit einem maximalen Porendurchmesser von 45 µm und einem mittleren Porendurchmesser von 10 µm (Gewebe "PP 2703" der Firma Verseidag). Die Druckfilternutsche wurde nun verschlossen und durch Aufgabe von Stickstoff der gewünschte Differenzdruck  $\Delta p$  von 0,4 MPa eingestellt und über die gesamte Druckfiltration konstant gehalten.

Bei Öffnung des unteren Abflußhahnes wurde mit der Zeitmessung begonnen. Der zeitliche Verlauf der Filtratmasse wurde von einem Rechner erfaßt. Gegen Ende der Filtration bildeten sich Risse, welche zu einem schnellen Ausgleich der Druckdifferenz führten. Dieser Zeitpunkt wurde als Endpunkt für die Messung der Filtrationszeit  $t_{\text{end}}$  festgehalten. Nach Beendigung der Druckfiltration wurde das gesamte Volumen des Filtrats  $V_{\text{F,end}}$  und die Höhe des Filterkuchens  $H_{\text{end}}$  bestimmt. Der Filtrationswiderstand  $\alpha_H^* \eta$  wurde anschließend gemäß der vereinfachten Formel

$$\alpha_H^* \eta = \frac{2 \cdot \Delta p \cdot t_{\text{end}} \cdot A}{H_{\text{end}} \cdot V_{\text{F,end}}}$$

unter Vernachlässigung des wesentlich geringeren Filterwiderstandes  $R_T$  des Polypropylengewebes aus den ermittelten Daten berechnet.

#### Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

[0116] Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde jeweils eine, einen Feststoffgehalt von etwa 1 g enthaltende repräsentative Probe aus der in den Beispielen 5.1 bis 5.3 erhaltenen Suspension in ein Becherglas gegeben und mit Isobutanol auf 100 mL aufgefüllt. Die durch intensives Rühren homogenisierte Suspension wurde nun kontinuierlich durch die Meßzelle eines Laserbeugungsspektrometers (Typ Malvern Mastersizer S) geleitet und mit einem Gaslaser der Wellenlänge 632,8 nm vermessen. Der aus der Probe austretende Lichtstrahl wurde durch ein Linsensystem auf einen Detektor abgebildet, wobei das ungebeugte Licht ausgeblendet wurde. Die lokalen Intensitäten an den Detektorelementen wurden in einen Rechner eingelesen und zu einer Partikelgrößenverteilung umgerechnet. Die graphische Auftragung zeigt den Volumen-Anteil der Suspension mit Partikeln kleiner gleich der auf der Abszisse angegebenen Partikelgröße.

#### Bestimmung des Rest-Isobutanolgehalts im getrockneten Katalysator-Precursor

[0117] Zur Bestimmung des Rest-Isobutanolgehalts wurden etwa 4 g des getrockneten Katalysator-Precursors und etwa 10 g N,N-Dimethylformamid in eine beheizbare Rührapparatur mit Rückflußkühler genau eingewogen. Anschließend wurde unter Rühren auf Siedetemperatur aufgeheizt und 30 Minuten unter diesen Bedingungen belassen. Nach der Abkühlung wurde die Suspension filtriert und im Filtrat der Gehalt an Isobutanol durch Gaschromatographie quantitativ erfasst. Der Rest-Isobutanolgehalt wurde dann aus der ermittelten Konzentration an Isobutanol im N,N-Dimethylformamid und der eingewogenen Mengen an N,N-Dimethylformamid und Katalysator-Precursor berechnet.

#### Versuchsanlage

[0118] Die Versuchsanlage war ausgestattet mit einer Zufuhr-Einheit und einem Reaktorrohr. Der Ersatz eines Rohrbündelreaktors durch ein Reaktorrohr ist im Labor- oder Technikumsmaßstab sehr gut möglich, sofern die Abmessungen des Reaktorrohres im Bereich eines technischen Reaktorrohres liegen. Die Anlage wurde im "geraden Durchgang" betrieben.

[0119] Der Kohlenwasserstoff wurde mengengeregt in flüssiger Form über eine Pumpe zugegeben. Als Sauerstoffhaltiges Gas wurde Luft mengengeregt zugegeben. Triethylphosphat (TEP) wurde ebenfalls mengengeregt, gelöst in Wasser, in flüssiger Form zugegeben.

[0120] Die Rohrbündelreaktor-Einheit bestand aus einem Rohrbündelreaktor mit einem Reaktorrohr. Die Länge des Reaktorrohres betrug 6,5 m, der Innendurchmesser 22,3 mm. Innerhalb des Reaktorrohres befand sich in einem Schutzrohr mit 6 mm Außendurchmesser ein Multi-Thermoelement mit 20 Temperaturmeßstellen. Das Reaktorrohr war von einem temperierbaren Wärmeträger-Kreislauf umgeben und wurde von dem Reaktionsgasgemisch von oben nach unten durchströmt. Die oberen 0,3 m des Reaktorrohres waren mit Inertmaterial gefüllt und bildeten die Vorheizzone. Die Reaktionszone enthielt jeweils 2,2 L Katalysator. Als Wärmeträgermedium wurde eine Salzsäure eingesetzt.

[0121] Direkt nach der Rohrbündelreaktor-Einheit wurde gasförmiges Produkt entnommen und der gaschromatographischen online Analytik zugeführt. Der Hauptstrom des gasförmigen Reaktorausstrags wurde aus der Anlage ausgeschleust.

[0122] Die Anlage wurde wie folgt betrieben:

Konzentration an n-Butan am Reaktoreingang = 2,0 Vol.-%

GHSV = 2000  $\text{NI}/\text{I}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h}$

Druck am Reaktorausgang = 0,2 MPa abs

Konzentration an Triethylphosphat (TEP) = 2 Volumen-ppm

Konzentration an Wasserdampf = 1,5 Vol.-%

#### Beispiel 1

Einfluß der mittleren Aufheizrate nach der Zugabe der Phosphorsäure zu der Vanadiumpentoxid und Isobutanol enthaltenden Vorlage bei 25°C auf die Filtrationszeit

[0123] Die verwendete Rührapparatur war ausgestattet mit einem über Ethylenglykol thermostatierten Doppelmantelgefäß, einem Rückflußkühler, einem Temperaturfühler, einem Rührer und vier gleichmäßig angeordneten Strombrechern. Die Strombrecher besaßen eine Höhe entsprechend der Innenhöhe des Doppelmantelgefäßes und ragten zu 10% des Innendurchmessers des Doppelmantelgefäßes in das Gefäß hinein. In der genannten Rührapparatur wurden bei 25°C 242,6 g Vanadiumpentoxid und 286,3 g 105%-ige Phosphorsäure in 2 L Isobutanol vorgelegt und mit der gewünschten mittleren Aufheizrate unter stetigem Rühren und unter Rückfluß auf die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches (etwa

108°C) erhitzt. Nachdem die Siedetemperatur erreicht war, wurde für 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Über den gesamten Zeitraum hinweg wurde die Suspension bei konstanter Rührleistung, das heißt mit konstanter Drehzahl, gerührt. Anschließend wurde unter weiterem Rühren auf 85°C abgekühlt und über eine Glasfilternutsche (Porosität 4, Durchmesser 19 cm mit einer Filterfläche von 284 cm<sup>2</sup>) bei 85°C filtriert und die Filtrationszeit bestimmt. Die erhaltenen

5 Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

[0124] Wie ein Vergleich zwischen den Beispielen 1.1 und 1.2 zeigt, hat die Aufheizrate nach der Zugabe der Phosphorsäure zu der Vanadiumpentoxid und Isobutanol enthaltenden Vorlage einen entscheidenden Einfluß auf die Filtrationszeit. Bei Einstellung einer Aufheizrate von 2°C/min wird unter sonst identischen Bedingungen eine um einen Faktor 4,7 kürzere Filtrationszeit als bei Einstellung einer Aufheizrate von 1°C/min erreicht.

10

#### Beispiel 2

Einfluß der Rührleistung bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids in Gegenwart von Isobutanol mit Phosphorsäure auf die Filtrationszeit

15

[0125] In eine Rührapparatur wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wurden bei 25°C 242,6 g Vanadiumpentoxid und 286,3 g 105%-ige Phosphorsäure in 2 L Isobutanol vorgelegt und mit einer mittleren Aufheizrate von 2°C/min unter stetigem Rühren und unter Rückfluß auf die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches (etwa 108°C) erhitzt. Nachdem die Siedetemperatur erreicht war, wurde für 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Über den gesamten Zeitraum hinweg wurde die Suspension bei konstanter Rührleistung, das heißt mit konstanter Drehzahl, gerührt. Anschließend wurde

20

unter weiterem Rühren auf 85°C abgekühlt und über eine Glasfilternutsche (Porosität 4, Durchmesser 19 cm mit einer Filterfläche von 284 cm<sup>2</sup>) bei 85°C filtriert und die Filtrationszeit bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

25

[0126] Die Beispiele 2.1 bis 2.3 zeigen, dass bei abnehmender Rührleistung, welcher bei gleicher Rührergeometrie durch Herabsetzung der Rührerdrehzahl eingestellt wurde, eine signifikante Verkürzung der Filtrationszeit resultiert. So konnte bei einer Verringerung der Rührleistung von 0,61 W/kg (Beispiel 2.1) auf 0,09 W/kg (Beispiel 2.3) die Filtrationszeit um einen Faktor 3,1 verkürzt werden.

30

[0127] Die Beispiele 2.3 und 2.4 zeigen, dass der beschriebene Effekt im Wesentlichen unabhängig von der Rührergeometrie ist. Bei Einstellung einer sehr ähnlichen Rührleistung von 0,09 beziehungsweise 0,07 W/kg führen der hauptsächlich radial vermischende Impellerrührer und der hauptsächlich axial vermischende Propellerrührer unter sonst identischen Bedingungen zur gleichen Filtrationszeit.

#### Beispiel 3

35

Einfluß der Filtrationstemperatur auf die Filtrationszeit

40

[0128] In eine Rührapparatur wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wurden bei 25°C 242,6 g Vanadiumpentoxid und 286,3 g 105%-ige Phosphorsäure in 2 L Isobutanol vorgelegt und mit einer mittleren Aufheizrate von 2°C/min unter stetigem Rühren und unter Rückfluß auf die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches (etwa 108°C) erhitzt. Nachdem die Siedetemperatur erreicht war, wurde für 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Über den gesamten Zeitraum hinweg wurde die Suspension bei konstanter Rührleistung, das heißt mit konstanter Drehzahl, gerührt. Anschließend wurde unter weiterem Rühren auf die gewünschte Filtrationstemperatur abgekühlt und über eine Glasfilternutsche (Porosität 4, Durchmesser 13 cm mit einer Filterfläche von 133 cm<sup>2</sup>) bei der gewünschten Filtrationstemperatur filtriert und die Filtrationszeit bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

45

[0129] Ein Vergleich zwischen den Beispielen 3.1 mit 3.2 sowie 3.3 mit 3.4 zeigt, dass bei einer Filtrationstemperatur von 85°C gegenüber einer Filtrationstemperatur von 25°C eine um Faktor 2, 3 kürzere Filtrationszeit erreicht wird. Der Effekt tritt dabei unabhängig von der Art des eingesetzten Rührers und der eingewirkten Rührleistung auf.

#### Beispiel 4

50

Einfluß der Zugabetemperatur der Phosphorsäure sowie des Vanadiumpentoxids auf die Filtrationszeit

55

[0130] In Beispiel 4.1 wurde in einer Rührapparatur wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, bei 25°C 242,6 g Vanadiumpentoxid und 286,3 g 105%-ige Phosphorsäure in 2 L Isobutanol vorgelegt und mit einer mittleren Aufheizrate von 1°C/min unter stetigem Rühren und unter Rückfluß auf die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches (etwa 108°C) erhitzt. Nachdem die Siedetemperatur erreicht war, wurde für 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Über den gesamten Zeitraum hinweg wurde die Suspension bei konstanter Rührleistung, das heißt mit konstanter Drehzahl, gerührt. Anschließend wurde unter weiterem Rühren auf 85°C abgekühlt und über eine Glasfilternutsche (Porosität 4, Durchmesser 19 cm mit einer Filterfläche von 284 cm<sup>2</sup>) bei 85°C filtriert und die Filtrationszeit bestimmt.

60

[0131] In Beispiel 4.2 wurde in einer Rührapparatur wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, bei 25°C 242,6 g Vanadiumpentoxid in 2 L Isobutanol vorgelegt und mit einer mittleren Aufheizrate von 1°C/min unter stetigem Rühren und unter Rückfluß auf 92°C erhitzt. Bei dieser Temperatur erfolgte nun die Zugabe von 286,3 g 105%-iger und auf 25°C temperierter Phosphorsäure. Anschließend wurde auf die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches (etwa 108°C) erhitzt und für 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Über den gesamten Zeitraum hinweg wurde die Suspension bei konstanter Rührleistung, das heißt mit konstanter Drehzahl, gerührt. Anschließend wurde unter weiterem Rühren auf 85°C abgekühlt und über eine Glasfilternutsche (Porosität 4, Durchmesser 19 cm mit einer Filterfläche von 284 cm<sup>2</sup>) bei 85°C filtriert und die Filtrationszeit bestimmt.

65

[0132] In Beispiel 4.3 wurde in einer Rührapparatur wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, 1,8 L Isobutanol unter steti-



gem Rühren und unter Rückfluß auf 92°C erhitzt und bei dieser Temperatur 242,6 g auf 25°C temperiertes Vanadiumpentoxid-Pulver und eine auf 25°C temperierte Lösung aus 286,3 g 105%-iger Phosphorsäure in 0,2 L Isobutanol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugeführt. Anschließend wurde auf die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches (etwa 108°C) erhitzt. Nachdem die Siedetemperatur erreicht war, wurde für 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Über den gesamten Zeitraum hinweg wurde die Suspension bei konstanter Rührleistung, das heißt mit konstanter Drehzahl, gerührt. Anschließend wurde unter weiterem Rühren auf 85°C abgekühlt und über eine Glasfilternutsche (Porosität 4, Durchmesser 19 cm mit einer Filterfläche von 284 cm<sup>2</sup>) bei 85°C filtriert und die Filtrationszeit bestimmt.

[0133] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

[0134] Ein Vergleich zwischen Beispiel 4.1 und 4.2 zeigt, dass bei einer Zugabe der Phosphorsäure zur Vanadiumpentoxid und Isobutanol enthaltenden Vorlage bei einer Temperatur von 92°C eine um eine Faktor 2 kürzere Filtrationszeit erreicht wird als bei einer Zugabe bei 25°C. Werden des weiteren sowohl Vanadiumpentoxid als auch Phosphorsäure bei 92°C zu Isobutanol zugegeben, so resultiert eine um Faktor 3 kürzere Filtrationszeit als bei einer Zugabe bei 25°C.

#### Beispiel 5

Einfluß der mittleren Aufheizrate nach der Zugabe der Phosphorsäure zu der Vanadiumpentoxid und Isobutanol enthaltenden Vorlage bei 25°C und der Rührleistung bei der Umsetzung auf die Filtrationszeit und auf die Partikelgrößenverteilung

[0135] In eine Rührapparatur wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, wurden bei 25°C 242,6 g Vanadiumpentoxid und 286,3 g 105%-ige Phosphorsäure in 2 L Isobutanol vorgelegt und mit einer mittleren Aufheizrate von 1°C/min (Beispiel 5.1) beziehungsweise 2°C/min (Beispiele 5.2 und 5.3) unter stetigem Rühren und unter Rückfluß auf die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches (etwa 108°C) erhitzt. Nachdem die Siedetemperatur erreicht war, wurde für 16 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Über den gesamten Zeitraum hinweg wurde die Suspension bei konstanter Rührleistung, das heißt mit konstanter Drehzahl, von 0,19 W/kg Suspension in Beispiel 5.1 und 5.2 beziehungsweise 0,07 W/kg Suspension in Beispiel 5.3 gerührt. Anschließend wurde unter weiterem Rühren auf die gewünschte Filtrationstemperatur von 25°C abgekühlt und eine Druckfiltration zur Bestimmung des Filtrationswiderstandes durchgeführt.

[0136] Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte durch Entnahme von 100 mL einer repräsentativen Probe der Suspension aus der Rührapparatur nach dem Abkühlen und Messung wie unter "Bestimmung der Partikelgrößenverteilung" beschrieben.

[0137] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Eine graphische Auftragung des Volumen-Anteils der Suspension mit Partikeln kleiner gleich der auf der Abszisse angegebenen Partikelgröße findet sich in Abb. 1.

[0138] Ein Vergleich zwischen den Beispielen 5.1 und 5.2 zeigt den signifikanten Einfluß der Aufheizrate nach Zugabe der Phosphorsäure zu der Vanadiumpentoxid und Isobutanol enthaltenden Vorlage bei 25°C. Bei einer niedrigen Aufheizrate von 1°C/min wird ein relativ hoher Filtrationswiderstand von  $99 \cdot 10^{13}$  mPa · s/m<sup>2</sup>, eine Filtrationszeit von 115 Minuten und einen Volumen-Anteil der Suspension mit Partikeln 510 µm von 25% erhalten. Bei einer doppelt so hohen Aufheizrate von 2°C/min (Beispiel 5.2) wird ein relativ niedriger Filtrationswiderstand von  $13 \cdot 10^{13}$  mPa · s/m<sup>2</sup>, eine Filtrationszeit von 14 Minuten und ein Volumen-Anteil der Suspension mit Partikeln  $\leq 10$  µm von 17% erhalten. Da Beispiel 5.1 nur von einer der drei erfindungsgemäßen Maßnahmen, nämlich der Einstellung einer Rührleistung von 0,19 W/kg Suspension, Gebrauch macht, handelt es sich bei diesem Beispiel um ein Vergleichsbeispiel.

[0139] Wird die Rührleistung gegenüber der des Beispiels 5.2 auf 0,07 W/kg Suspension abgesenkt (Beispiel 5.3), so beträgt der Filtrationswiderstand nur noch  $5,7 \cdot 10^{13}$  mPa · s/m<sup>2</sup>, die Filtrationszeit 7 Minuten und der Volumen-Anteil der Suspension mit Partikeln  $\leq 10$  µm 5%.

#### Beispiel 6

##### Herstellung des Katalysatorprecursors im Tonnen-Maßstab

[0140] Für die Herstellung des Katalysator-Precursors im Tonnen-Maßstab wurde eine Anlage wie untenstehend beschrieben eingesetzt. Als Fällbehälter wurde ein mit Druckwasser außenbeheizter Stahl/Email-Rührkessel mit einem dreistufigen Impellerrührer und einem Fassungsvermögen von 8 m<sup>3</sup> verwendet. Der Fällbehälter war ausgestattet mit einer Tauchrohr (Durchmesser 70 mm) und einem Paddel-Stromstörer (Durchmesser 180 mm) als Strombrecher. Um einen Betrieb unter Rückfluß zu gewährleisten war oberhalb des Rührkessels, verbunden über eine Zu- und Ableitung, ein wassergekühlter Kondensator angebracht. Isobutanol und Phosphorsäure wurden über eine Pumpe und Vanadiumpentoxid über eine Förderschnecke dosiert. Am Boden des Rührkessels befand sich ein Ventil, um die Suspension nach Ende der Umsetzung über eine Leitung einer beheizbaren Druckfilternutsche zuzuführen. Diese war mit einem Hasteloy-Gewebe mit ca. 20 µm Maschenweite bestückt und besaß einen Durchmesser von 2,7 m, was einer Filterfläche von knapp 6 m<sup>2</sup> entspricht. Die Beheizung der Druckfilternutsche erfolgte über die Außenwand sowie über einen innen angebrachten Rührer. Der Rührer ist mittig angebracht, in der Höhe verstellbar und war in vielfältigerweise zum Aufwirbeln der Suspension, zum Glattstreichen des Filterkuchens, zum Wärmeeintrag beim Trocknungsvorgang sowie zur Auflockerung beim Produktaustrag geeignet. Die durch das Filtergewebe gelaufene Mutterlauge wurde in einem Auffangbehälter gesammelt. Um eine Druckfiltration zu ermöglichen, konnte im Teil oberhalb des Filtergewebes mit Stickstoff aufgepreßt werden. Um eine Trocknung unter Vakuum zu ermöglichen, war die Druckfilternutsche des weiteren mit einem Vakuumanschluß versehen.

[0141] Bei der Herstellung des Katalysatorprecursors im Tonnen-Maßstab gemäß Beispiel 6 wurde der Rührkessel mit Stickstoff inertisiert und 6,1 m<sup>3</sup> Isobutanol vorgelegt. Nach Inbetriebnahme des dreistufigen Impellerrührers, welcher über den gesamten Fällungsprozess bei einer Rührleistung von 0,68 W/kg eingeregelt wurde, wurden bei Raumtemperatur (20–30°C) über die Förderschnecke 736 kg Vanadiumpentoxid zugeführt und 900 kg 105%-ige Phosphorsäure ein-

gepumpt. Zur Reinigung der Pumpe wurden weitere 0,2 m<sup>3</sup> Isobutanol nachgepumpt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit einer Heizrate von 1°C/min unter Rückfluß auf etwa 100 bis 108°C erhitzt und unter diesen Bedingungen 14 Stunden belassen. Anschließend wurden 5 L einer repräsentativen Probe der Suspension zur Bestimmung des Filtrationswiderstandes entnommen und die verbleibende heiße Suspension in die zuvor mit Stickstoff inertisierte und mit 0,4 MPa (4 bar) Dampf auf etwa 144°C beheizte Druckfilternutsche abgelassen. Der Rührer der Druckfilternutsche wurde dabei mit 3 U/min betrieben, um ein gleichmäßiges Ausbilden der Filtrationsgrundschrift beim Einlassen der Suspension sicher zu stellen. Nach vollständiger Entleerung des Rührkessels wird mit 0,2 m<sup>3</sup> Isobutanol nachgespült, um noch anhaftende Produktreste aus dem Rührkessel zu entfernen. Nachdem sich die gesamte Produktsuspension auf der Druckfilternutsche befand, wurde der dampfbeheizte Rührer aus der Suspension herausgefahren und die Dampfheizung auf eine Temperatur von etwa 100°C eingestellt. Durch diese Maßnahme konnte ein Sieden des Isobutanols vermieden werden. Der Teil oberhalb des Filtergewebes wurde nun, beginnend bei 0,1 MPa abs, mit Stickstoff auf einen Druck von 0,35 MPa abs aufgepreßt, wobei gleichzeitig zu Beginn der Druckaufgabe der Ablaufhahn unterhalb des Filters geöffnet wurde. Mit der Messung der Filtrationszeit wurde bei beginnender Druckaufgabe begonnen. Gegen Ende der Druckfiltration war die Mutterlauge über dem Nutschkuchen abgelaufen und entstanden erste Risse, welche zu einem schnellen Absinken des Drucks führten. Das schnelle Absinken des Drucks wurde als Endpunkt für die Messung der Filtrationszeit festgehalten. Bei Erreichen des Druckabfalls wurde der Rührer zum Glattstreichen des Nutschkuchens soweit herabgefahren, bis sich erneut Druck aufbauen konnte. Durch stetiges Einleiten von Stickstoff und Rühren mit dem auf 100°C beheizten Rührer wurde der Nutschkuchen innerhalb einer Zeit von etwa einer Stunde trockengeblasen. Im Auf-  
fangbehälter wurde nun kein weiteres Ansteigen des Füllstandes beobachtet. Nach dem Trockenblasen wurde die Dampfheizung des Rührers auf 0,55 MPa (5,5 bar) eingestellt, was einer Temperatur von ca. 155°C entspricht, und zugleich Vakuum mit einem Druck im Bereich von 0,1 MPa abs (1 bar abs) bis 15 kPa abs (150 mbar abs) angelegt. Durch weiteres Rühren im Bereich des zu trocknenden Nutschkuchens wurde ein gleichmäßiger Wärmeeintrag gewährleistet. Die Trocknung wurde bis zu einem Rest-Isobutanolgehalt von < 2 Gew.-% im getrockneten Katalysator-Precursor durchgeführt. Die Filtrationszeit betrug 120 Stunden.

[0142] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

#### Beispiel 7

##### Herstellung des Katalysatorprecursors im Tonnen-Maßstab

[0143] Die Herstellung des Katalysatorprecursors erfolgte in der in Beispiel 6 beschriebenen Anlage. In dem mit Stickstoff inertisierten Rührkessel wurden 6,1 m<sup>3</sup> Isobutanol vorgelegt. Nach Inbetriebnahme des dreistufigen Impellerrührers, welcher über den gesamten Fällungsprozess bei einer Rührleistung von 0,25 W/kg eingeregelt wurde, wurden bei Raumtemperatur (20–30°C) über die Förderschnecke 736 kg Vanadiumpentoxid zugeführt. Anschließend wurde mit einer Aufheizrate von 1°C/min unter Rückfluß auf 90°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurden nun 900 kg 105%-iger Phosphorsäure eingepumpt. Zur Reinigung der Pumpe wurden weitere 0,2 m<sup>3</sup> Isobutanol nachgepumpt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluß auf etwa 100 bis 108°C erhitzt und analog der Beschreibung in Beispiel 6 verfahren. Die Trocknung wurde bis zu einem Rest-Isobutanolgehalt von < 2 Gew.-% im getrockneten Katalysator-Precursor durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Die Filtrationszeit betrug 2,7 Stunden.

#### Beispiel 8

##### Herstellung des Katalysatorprecursors im Tonnen-Maßstab

[0144] Die Herstellung des Katalysatorprecursors erfolgte in der in Beispiel 6 beschriebenen Anlage. In dem mit Stickstoff inertisierten Rührkessel wurden 6,1 m<sup>3</sup> Isobutanol vorgelegt. Nach Inbetriebnahme des dreistufigen Impellerrührers, welcher über den gesamten Fällungsprozess bei einer Rührleistung von 0,25 W/kg eingeregelt wurde, wurde das Isobutanol unter Rückfluß auf 90°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde nun über die Förderschnecke mit der Zugabe von 736 kg Vanadiumpentoxid begonnen. Nachdem nach ca. 20 Minuten etwa 2/3 der gewünschten Menge an Vanadiumpentoxid zugegeben wurden, wurde bei weiterer Zugabe an Vanadiumpentoxid mit der Einpumpung von 900 kg 105%-iger Phosphorsäure begonnen. Zur Reinigung der Pumpe wurden weitere 0,2 m<sup>3</sup> Isobutanol nachgepumpt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluß auf etwa 100 bis 108°C erhitzt und analog der Beschreibung in Beispiel 6 verfahren. Die Trocknung wurde bis zu einem Rest-Isobutanolgehalt von < 2 Gew.-% im getrockneten Katalysator-Precursor durchgeführt. Die Filtrationszeit betrug 1,7 Stunden.

[0145] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

[0146] Die Beispiele 6 bis 8 zur Herstellung des Katalysatorprecursors im Tonnen-Maßstab zeigen die Auswirkung der verschiedenen Maßnahmen auf die Filtrationszeit beziehungsweise den Filtrationswiderstand. Im Beispiel 6, bei dem die Rührleistung 0,68 W/kg Suspension, die Zugabe-Temperatur des Vanadiumpentoxids und der Phosphorsäure 20 bis 30°C, die Aufheizrate nach Zugabe der Phosphorsäure 1°C/min und die Filtrationstemperatur 80 bis 100°C betrug, konnte ein Filtrationswiderstand von  $70 \cdot 10^{13}$  mPa · s/m<sup>2</sup> und eine Filtrationszeit von 120 Stunden erreicht werden. Da Beispiel 6 nur von einer der drei erfindungsgemäßen Maßnahmen, nämlich der Filtration bei einer Temperatur von 80 bis 100°C, Gebrauch macht, handelt es sich bei diesem Beispiel um ein Vergleichsbeispiel.

[0147] Wird, wie in Beispiel 7 geschehen, die Rührleistung auf 0,25 W/kg Suspension vermindert und die Phosphorsäure zu der auf 90°C temperierten Vanadiumpentoxid/Isobutanol-Aufschlammung zugegeben, so sinkt die Filtrationszeit signifikant auf 2,7 Stunden. Wird zudem auch noch das Vanadiumpentoxid zu dem auf 90°C temperierten Isobutanol zugegeben, so sinkt die Filtrationszeit auf 1,7 Stunden und der Filtrationswiderstand auf  $1,3 \cdot 10^{13}$  mPa · s/m<sup>2</sup>.

## Katalytischer Test des Katalysators aus Beispiel 8

[0148] Precursor-Pulver, das nach Beispiel 8 hergestellt wurde, wurde 2 Stunden unter Luft in einem Drehrohr mit einer Länge von 6,5 m, einem Innendurchmesser von 0,9 m und innenliegenden spiralförmigen Wendeln getempert. Die Drehzahl des Drehrohres betrug 0,4 U/min. Das Pulver wurde in einer Menge von 60 kg/h in das Drehrohr gefördert. Die Luftzufuhr betrug 100 m<sup>3</sup>/h. Die direkt an der Außenseite des Drehrohres gemessenen Temperaturen der fünf gleichlangen Heizzonen betrugen 250°C, 300°C, 340°C, 340°C und 340°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der VPO-Precursor mit 1 Gew.-% Graphit innig vermischt und in einem Walzen-Kompaktor kompaktiert. Das Feingut im Kompaktat mit einer Partikelgröße < 400 µm wurde abgesiebt und erneut der Kompaktierung zugeführt. Das Grobgut mit einer Partikelgröße ≥ 400 µm wurde mit weiteren 2 Gew.-% Graphit vermischt und in einer Tablettiermaschine zu 5 × 3 × 2,5 mm Hohlzylindern (äußerer Durchmesser × Höhe × Durchmesser des inneren Lochs) tablettiert. Um die gewünschte Menge an Katalysator-Precursor von etwa 3 t zu erhalten, wurden in Beispiel 8 mehrere Ansätze durchgeführt.

[0149] Etwa 2,7 t der erhaltenen 5 × 3 × 2,5 mm Hohlzylindern (siehe "Herstellung des Katalysator-Precursors") wurden in einer Schütthöhe von 9 bis 10 cm kontinuierlich auf das gasdurchlässige Förderband einer Bandkalziniervorrichtung aus zwei hintereinandergeschalteten, identischen Bandkalzinierapparaten mit insgesamt acht Kalzinierzonen gegeben. Die ersten 1,4 t wurden zur einmaligen Einstellung der Betriebsparameter der Bandkalziniervorrichtung verwendet. Da sie kein einheitliches Material darstellten, wurden sie im Folgenden nicht weiter betrachtet.

[0150] Die Bandkalziniervorrichtung wurde bei Atmosphärendruck betrieben. Zwischen den Kalzinierzonen 4 und 5 befand sich eine umkapselte Übergangszone. Jede der acht Kalzinierzonen umfasste zur Erzeugung einer Gaszirkulation jeweils einen Ventilator. Jede der acht Kalzinierzonen wurde mit der gewünschten Menge an gewünschtem Frischgas versorgt. Zur Erhaltung des gewünschten Atmosphärendrucks wurde eine entsprechende Gasmenge abgeführt. Das Volumen des pro Zeiteinheit in jeder Kalzinierungszone zirkulierenden Gases war größer als das Volumen des pro Zeiteinheit zu- oder abgeführten Gases. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kalzinierungszone befand sich zur Verringerung des Gasaustausches jeweils eine Trennwand, welche im Bereich des Stromes des Katalysator-Precursors offen war. Die Länge jeder Kalzinierungszone l<sub>n</sub> betrug 1,45 m. Die Geschwindigkeit des Förderbandes wurde entsprechend der gewünschten Verweilzeit von etwa 2 Stunden pro Kalzinierungszone eingestellt. Die einzelnen Zonen wurden wie in Tabelle 7 dargestellt betrieben:

Tabelle 7

Parameter zum Betrieb der Bandkalziniervorrichtung

Zone	Temperatur	zugeführtes Frischgas
Kalzinierungszone 1	Aufheizen auf 250°C	Luft
Kalzinierungszone 2	Halten bei 250°C	Luft
Kalzinierungszone 3	Halten bei 250°C	Luft
Kalzinierungszone 4	Aufheizen auf 310°C	Luft
Übergangszone	Abkühlen auf 200°C	Luft
Kalzinierungszone 5	Aufheizen auf 425°C	N <sub>2</sub>
Kalzinierungszone 6	Halten bei 425°C	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O-Dampf (1:1)
Kalzinierungszone 7	Halten bei 425°C	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O-Dampf (1:1)
Kalzinierungszone 8	Abkühlen auf Raumtemperatur	N <sub>2</sub>

[0151] Mit einer repräsentativ ausgewählten Einzelprobe von 2,2 L des kontinuierlich kalzinierten Katalysators wurde in der oben beschriebenen Versuchsanlage ein katalytischer Performancetest durchgeführt. Bei einer Salzbadtemperatur von 395°C wurde ein n-Butan-Umsatz von 84,8% erreicht. Die Ausbeute an Maleinsäureanhydrid betrug 57,5%.

Tabelle 1:

Einfluß der mittleren Aufheizrate nach der Zugabe der Phosphorsäure zu der Vanadiumpentoxid und Isobutanol enthaltenden Vorlage bei 25°C auf die Filtrationszeit

Beispiel	1.1	1.2
Rührergeometrie	Impeller (einstufig)	Impeller (einstufig)
Rührerdurchmesser [m]	0,0855	0,0855
Rührerdrehzahl [U/min]	440	440
modifizierten Reynoldskennzahl $Re_M$	5155	5155
Leistungskennzahl $N_e$	0,75	0,75
Rührleistung [W/kg]	0,61	0,61
Zugabe-Temperatur $V_2O_5$ [°C]	25	25
Zugabe-Temperatur Phosphorsäure [°C]	25	25
Aufheizrate [°C/min]	2	1
Filtrationstemperatur [°C]	85	85
Filtrationszeit [min]	5,5	26

kinematische Viskosität  $\nu$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C:  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Dichte  $\rho$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C: 962 kg/m<sup>3</sup>

Tabelle 2:

Einfluß der Rührleistung bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids in Gegenwart von Isobutanol mit Phosphorsäure auf die Filtrationszeit

Beispiel	2.1	2.2	2.3	2.4
Rührergeometrie	Impeller (einstufig)	Impeller (einstufig)	Impeller (einstufig)	Propeller (einstufig)
Rührerdurchmesser [m]	0,0855	0,0855	0,0855	0,08
Rührerdrehzahl [U/min]	440	300	230	300
modifizierten Reynoldskennzahl $Re_M$	5155	3515	2694	3077
Leistungskennzahl $N_e$	0,75	0,75	0,75	0,40
Rührleistung [W/kg]	0,61	0,19	0,09	0,07
Zugabe-Temperatur $V_2O_5$ [°C]	25	25	25	25
Zugabe-Temperatur Phosphorsäure [°C]	25	25	25	25
Aufheizrate [°C/min]	2	2	2	2
Filtrationstemperatur [°C]	85	85	85	85
Filtrationszeit [min]	5,50	3,25	1,75	1,75

kinematische Viskosität  $\nu$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C:  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$   
 Dichte  $\rho$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C:  $962 \text{ kg/m}^3$

Tabelle 3:  
Einfluß der Filtrationstemperatur auf die Filtrationszeit

Beispiel	3.1	3.2	3.3	3.4
Rührergeometrie	Impeller (einstufig)	Impeller (einstufig)	Propeller (einstufig)	Propeller (einstufig)
Rührerdurchmesser [m]	0,0855	0,0855	0,08	0,08
Rührerdrehzahl [U/min]	300	300	300	300
modifizierten Reynoldskennzahl $Re_M$	3515	3515	3077	3077
Leistungskennzahl $Ne$	0,75	0,75	0,40	0,40
Rührleistung [W/kg]	0,19	0,19	0,07	0,07
Zugabe-Temperatur $V_2O_5$ [°C]	25	25	25	25
Zugabe-Temperatur Phosphorsäure [°C]	25	25	25	25
Aufheizrate [°C/min]	2	2	2	2
Filtrationstemperatur [°C]	25	85	25	85
Filtrationszeit [min]	51	22	14	6

kinematische Viskosität  $\nu$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C:  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Dichte  $\rho$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C:  $962 \text{ kg/m}^3$



Tabelle 4:

Einfluß der Zugabetemperatur der Phosphorsäure sowie des Vanadiumpentoxids auf die Filtrationszeit

Beispiel	4.1	4.2	4.3
Rührergeometrie	Impeller (einstufig)	Impeller (einstufig)	Impeller (einstufig)
Rührerdurchmesser [m]	0,0855	0,0855	0,0855
Rührerdrehzahl [U/min]	350	350	350
modifizierten Reynoldskennzahl $Re_M$	4100	4100	4100
Leistungskennzahl $N_g$	0,75	0,75	0,75
Rührleistung [W/kg]	0,31	0,31	0,31
Zugabe-Temperatur $V_2O_5$ [°C]	25	25	92
Zugabe-Temperatur Phosphorsäure [°C]	25	92	92
Aufheizrate [°C/min] *		1	
Filtrationstemperatur [°C]	85	85	85
Filtrationszeit [min]	6	3	2

\* nach Zugabe der Phosphorsäure.

kinematische Viskosität  $\nu$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C:  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ Dichte  $\rho$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C:  $962 \text{ kg/m}^3$

Tabelle 5:

Einfluß der mittleren Aufheizrate nach der Zugabe der Phosphorsäure zu der Vanadiumpentoxid und Isobutanol enthaltenden Vorlage bei 25°C und der Rührleistung bei der Umsetzung auf die Filtrationszeit und auf die Partikelgrößenverteilung

Beispiel	5.1*	5.2	5.3
Rührergeometrie	Impeller (einstufig)	Impeller (einstufig)	Propeller (einstufig)
Rührerdurchmesser [m]	0,0855	0,0855	0,08
Rührerdrehzahl [U/min]	300	300	300
modifizierten Reynoldskennzahl $Re_M$	3515	3515	3077
Leistungskennzahl $N_g$	0,75	0,75	0,40
Rührleistung [W/kg]	0,19	0,19	0,07
Zugabe-Temperatur $V_2O_5$ [°C]	25	25	25
Zugabe-Temperatur Phosphorsäure [°C]	25	25	25
Aufheizrate [°C/min]	1	2	2
Filtrationstemperatur [°C]	25	25	25
Filtrationswiderstand [ $10^{-13}$ mPa·s/m <sup>2</sup> ]	99	13	5,7
Filtrationszeit [min]	115	14	7
Volumen-Anteil der Suspension mit Partikeln $\leq 10 \mu m$	25	17	5

\* Vergleichsbeispiel

kinematische Viskosität  $\nu$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C:  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$   
 Dichte  $\rho$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C:  $962 \text{ kg/m}^3$

Tabelle 6:

Herstellung des Katalysatorprecursors im Tonnen-Maßstab

Beispiel	6*	7	8
Rührergeometrie	Impeller (dreistufig)	Impeller (dreistufig)	Impeller (dreistufig)
Rührerdurchmesser [m]	1,09	1,09	1,09
Rührerdrehzahl [U/min]	95	68	68
modifizierten Reynoldskennzahl $Re_M$	$1,81 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^5$
Leistungskennzahl $N_e$	0,75	0,75	0,75
Rührleistung [W/kg]	0,68	0,25	0,25
Zugabe-Temperatur $V_2O_5$ [°C]	15–30°C	15–30°C	90
Zugabe-Temperatur Phosphorsäure [°C]	15–30°C	90	90
Aufheizrate [°C/min]	etwa 1	etwa 1	etwa 1
Filtrationstemperatur [°C]	80 bis 100	80 bis 100	80 bis 100
Filtrationswiderstand [ $10^{13}$ mPa·s/m <sup>2</sup> ]	70	n.b.	1,3
Filtrationszeit [h]	120	2,7	1,7

\* Vergleichsbeispiel

n.b.: nicht bestimmt.

kinematische Viskosität  $\nu$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C:  $10,4 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/sDichte  $\rho$  der gemischten Einsatzstoffe bei 20°C: 962 kg/m<sup>3</sup>

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, durch Umsetzung von Vanadiumpentoxid (I) in Gegenwart eines primären oder sekundären, nichtcyclischen I oder cyclischen, unverzweigten oder verzweigten, gesättigten Alkohols mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen (II) mit einer fünf- oder dreiwertigen Phosphorverbindung (III) unter Rühren in einem Temperaturbereich von 80 bis 160°C und anschließender Filtration der erhaltenen Suspension, **dadurch gekennzeichnet**, dass man durch mindestens zwei Maßnahmen aus der Reihe

- (a)
- (i) Zugabe der Phosphorverbindung (III) zu dem im Alkohol (II) aufgeschlämmten und auf 50 bis 160°C erhitzten Vanadiumpentoxid (I), wobei die vorausgegangene Kontaktzeit zwischen dem Vanadiumpentoxid (I) und dem Alkohol (II) vor Beginn der Zugabe der Phosphorverbindung (III) bei einer Temperatur  $\geq 50^\circ\text{C} \leq 1$  Stunde beträgt; oder
- (ii) Zusammenbringen des Vanadiumpentoxids (I) mit der Phosphorverbindung (III) in Gegenwart des Alkohols (II) bei einer Temperatur von  $\geq 0^\circ\text{C}$  und  $< 50^\circ\text{C}$  und anschließendem Erhitzen mit einer Aufheizrate von  $\geq 1,5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine Temperatur von 50 bis 160°C;
- (b) Einwirkung einer Rührleistung bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids (I) in Gegenwart des Alkohols (II) mit der Phosphorverbindung (III) von 0,01 bis 0,6 W/kg Suspension, wobei bei der Berechnung der Rührleistung die physikalisch-chemischen Eigenschaften der gemischten Einsatzstoffe vor der Umsetzung und bei 20°C zugrunde gelegt werden; und
- (c) Filtration bei einer Temperatur von 65°C bis 160°C;  
einen Filtrationswiderstand  $\alpha_H \cdot \eta$  von  $\leq 50 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s}/\text{m}^2$  einstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Maßnahme (a) Maßnahme (i) wählt und die Phosphorverbindung (III) zu dem im Alkohol (II) aufgeschlämmten und auf 80 bis 160°C erhitzten Vanadiumpentoxid (I) zugibt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Maßnahme (a) Maßnahme (i) wählt und das auf  $\geq 50^\circ\text{C}$  erhitzte Vanadiumpentoxid (I) durch Zusammenbringen von auf  $\geq 0^\circ\text{C}$  und  $< 50^\circ\text{C}$  temperierten Vanadiumpentoxids (I) mit dem auf 50 bis 160°C temperierten Alkohol (II) herstellt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Maßnahme (b) eine Rührleistung von 0,01 bis 0,5 W/kg Suspension einwirken läßt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Maßnahme (c) eine Filtrationstemperatur von 80 bis 160°C einstellt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Filtrationswiderstand  $\alpha_H \cdot \eta$  von  $\leq 25 \cdot 10^{13} \text{ mPa} \cdot \text{s}/\text{m}^2$  einstellt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Phosphorverbindung (III) Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Polyphosphorsäure oder deren Mischungen einsetzt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkohol (II) Isobutanol einsetzt.
9. Katalysator-Precursor für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, erhältlich gemäß Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8.
10. Verfahren zur Herstellung eines Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysators für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, durch Behandlung eines Vanadium, Phosphor- und Sauerstoff enthaltenden Katalysator-Precursors in mindestens einer Atmosphäre, umfassend Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ), Wasserstoffoxid ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und/oder Inertgas in einem Temperaturbereich von 200 bis 600°C, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator-Precursor gemäß Anspruch 9 einsetzt.
11. Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, erhältlich gemäß Verfahren nach Anspruch 10.
12. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator gemäß Anspruch 11 einsetzt.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

